

# Untersuchungen zum Wachstumsprozess und Anwendungspotenzial flächig angeordneter Kohlenstoffnanoröhren



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

---

# Untersuchungen zum Wachstumsprozess und Anwendungspotenzial flächig angeordneter Kohlenstoffnanoröhren.

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing)

genehmigte

Dissertation

eingereicht von

von Dipl.-Ing. Thorsten Heinlein

aus Offenbach am Main

Referent: Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 27. April 2015

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 2015

Darmstadt 2015

D17

---



---

Die vorliegende Arbeit wurde am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. Jörg J. Schneider in dem Zeitraum von Mai 2010 bis Dezember 2014 angefertigt.

---

---

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht.

- V. Scherbahn, M.T. Putze, B. Dietzel, **T. Heinlein**, J. J. Schneider, F. Lisdat, “Biofuel cells based on direct enzyme-electrode contacts using PQQ-dependent glucose dehydrogenase / bilirubin oxidase and modified carbon nanotube materials” Biosensors and Bioelectronics 2014, 61, 631-638.
- Clemens F. Schaber, **Thorsten Heinlein**, Gareth Keeley, Jörg J. Schneider, Stanislav N. Gorb „Tribological properties of vertically aligned carbon nanotubes arrays”, zur Veröffentlichung eingereicht.
- Clemens F. Schaber, Alexander Filippov, **Thorsten Heinlein**, Jörg J. Schneider, Stanislav N. Gorb „Clustering behaviour of vertically aligned carbon nanotube arrays and its effect on friction”, zur Veröffentlichung eingereicht.
- Irene Malek, Clemens F. Schaber, **T.Heinlein**, Jörg J. Schneider, Stanislav N. Gorb, Ruth A. Schmitz „Immobilized Multi-walled Carbon Nanotubes prevent Biofilm Formation of Various Medically Relevant Bacteria”, zur Veröffentlichung eingereicht.

**Vorträge:**

„Synthesis of large area 3 D aligned carbon nanotubes”, 2<sup>nd</sup> German-French Workshop on Nanoscience, 31. August – 2. September 2011, Landau, Deutschland.

---

---

Wo kämen wir hin, wenn jeder sagte, wo kämen wir hin  
und keiner ginge, um zu sehen, wohin wir kämen,  
wenn wir gingen?

Kurt Marti

---

---

## Zusammenfassung

---

Im Rahmen der Doktorarbeit wurde eine Anlage zur chemischen Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition, CVD) zur Herstellung von vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren installiert. Dabei sollte der Fokus auf die Synthese von ganzflächigen sowie strukturierten Proben ausgerichtet werden. Mit dem Aufbau der CVD-Anlage soll die Möglichkeit gegeben werden auch Substrate mit einer Größe von 4 x 4 cm ortselektiv mit Nanoröhren zu belegen.

Begonnen wurde mit der Optimierung der Reaktionsparameter für das ganzflächige Aufwachsen von Kohlenstoffnanoröhren. Dabei wurden Kohlenstoffnanoröhren mit einer Länge bis zu 1 mm bei einer Synthesezeit von 20 min erhalten. Zu den Reaktionsparametern zählen die Zusammensetzung des Katalysators, aber auch die Kombination der Reaktivgase und dessen Verhältnisse. Die Erkenntnisse aus diesen Experimenten galten als Grundlage für die Synthese der strukturierten Anordnungen.

Dennoch mussten die Reaktionsparameter für die Strukturierung von Proben leicht abgeändert werden, um ein optimales Ergebnis zu erzielen. Nach der erfolgreichen Herstellung beider Probenarten konnte das erste Ziel dieser Doktorarbeit erfolgreich abgeschlossen werden.

Ausgehend von strukturierten Anordnungen der Nanoröhren konnten durch Kooperationen mit verschiedenen universitären Einrichtungen Deutschlands neue Anwendungsgebiete erschlossen werden.

An blockartigen Strukturen konnten Feldemissionseigenschaften unter dem Einfluss der Sauerstoffplasmabehandlung untersucht werden. Durch die Modifizierung der Blöcke konnten Werte für den Feldüberhöhungsfaktor  $\beta$  von bis zu 1095 und für die Einsatzfeldstärke EON von  $2,7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  ermittelt werden.

Neben der Untersuchungen der Feldemission von modifizierten Strukturen, konnten die Adhäsionseigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren untersucht werden. Dabei wurde das biomimetische System des Geckos als Vergleich herangezogen. Es wurde der Reibungskoeffizient  $\mu$  bei Beladungskräften von  $278 \mu\text{N}$  bis  $3860 \mu\text{N}$  bestimmt. Die erhaltenen Werte lagen bei 2,2-3,5.

Der größte Abschnitt der Arbeit im Bezug auf das Anwendungspotenzial lag in der enzymatischen Immobilisierung auf Kohlenstoffnanoröhren.

Es wurden zwei Enzymmodelle untersucht:  $\beta$ -Galactosidase und Fructose-6-phosphat-Aldolase (FSA). Begonnen wurde mit den Untersuchungen zu  $\beta$ -Galactosidase. In einem Zeitraum von vier Monaten konnte, wenn auch mit Verminderung, eine Aktivität des Enzyms bis zu 75 % verzeichnet bleiben. Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit und Variation der Substratkonzentration komplettierten die Untersuchungen. Nach der erfolgreichen Etablierung dieses Systems wurde in Kooperation mit einem weiteren Enzym-Nanokomposit begonnen. Mit der FSA konnte ein weitaus komplexeres System entwickelt werden, da dieses eine Enzymkaskade benötigt, um den Substratumsatz analytisch bestimmen zu können. Die FSA wurde als Enzym von Interesse an den Kohlenstoffnanoröhren immobilisiert und alle weiteren benötigten Enzyme mit in das Reaktionsmedium gegeben. Bei der FSA lag der Aktivitätsverbleib bei wenigen Tagen deutlich unterhalb den Werten der  $\beta$ -Galactosidase. Trotzdem haben die Erfahrungen mit diesen beiden Enzymen dazu geführt, dass in einer weiteren Kooperation eine Biobrennstoffzelle mit den Enzymen BOD und GDH aufgebaut werden konnte. Die erhaltene Leistungsdichte von  $130 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  liegt weitaus höher als bei zuvor untersuchten Systemen, die auf Basis der Kohlenstoffnanoröhren als Elektroden arbeiten.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	
Stand der Forschung & Aufgabenstellung	1
Teil I: Untersuchungen zum Wachstumsprozess von flächig angeordneten Kohlenstoffnanoröhren	3
1 Allgemeiner Teil	3
1.1 Verschiedene Modifikationen von Kohlenstoff	3
1.2 Reaktivität von Kohlenstoffnanoröhren	5
2 Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren	6
2.1 Chemische Gasphasenabscheidung	7
3 Wachstumsmechanismen von Kohlenstoffnanoröhren	8
3.1 Der VLS-Mechanismus und die zugehörigen Komponenten des CVD-Prozesses	8
3.2 Die wasserunterstützte chemische Gasphasenabscheidung	10
4 Charakterisierungsmethoden von Kohlenstoffnanoröhren	11
5 Ortselektives Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren	17
5.1 Ganzflächiges Wachstum und Erzeugung von CNT-Strukturen mittels Schattenmasken- technik	17
5.2 Erzeugung von Strukturen mit Hilfe des Lift-off Verfahrens	18
6 Modifizierbarkeit von Kohlenstoffnanoröhren	20
7 Ergebnisse & Diskussion	22
7.1 Aufbau und Optimierung einer Anlage zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren	22
7.1.1 Hauptgasstrom	22
7.1.2 Wahl von Temperatur und Positionierung des Substrats	23
7.1.3 Variation des Wassergehalts in der CVD-Synthese	27
7.1.4 Profilexperimente durch unterschiedliche Orientierung der Katalysatoroberfläche	29
7.1.5 Optimierung der Parameter für strukturierte Anordnungen auf großen Flächen	32
7.1.6 Regenerationsversuche, Wiederverwendung von Substraten	37
7.1.7 Fazit zur Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren	45
Teil II: Untersuchungen zum Anwendungspotenzial von flächig angeordneten Kohlenstoffnanoröhren	46
1 Kohlenstoffnanoröhren als elektrische Feldemitter	46
1.1 Einleitung	46
1.2 Theoretischer Hintergrund der elektrischen Feldemission	46
1.2.1 Das Feldemissionsrastermikroskop (FERM) <sup>[88, 90]</sup>	50
1.3 Kohlenstoffnanoröhren als elektrische Feldemitter	52
1.4 Motivation & Zielsetzung	53

1.5	Ergebnisse und Diskussion	54
1.5.1	Umformung von Blockstrukturen mittels Gasphasenreaktion	55
1.5.2	Feldemissionseigenschaften der umgeformten Blockstrukturen	59
1.5.3	Abschließende Diskussion und Fazit der Feldemissionsuntersuchungen	67
2	Tribologische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren	70
2.1	Motivation und Zielsetzung	70
2.1.1	Ergebnisse & Diskussion	74
2.2	Fazit für die tribologischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren	80
2.3	Ausblick	80
3	Immobilisierung von Enzymen auf Kohlenstoffnanoröhren	82
3.1	Motivation & Zielsetzung	82
3.1.1	Pyrenbuttersäuresuccinimidylester (PBSE) als Kopplungsreagenz	83
3.1.2	$\beta$ -Galactosidase als Enzymmodell	85
3.1.3	Fructose-6-phosphataldolase als Enzymmodell	94
3.1.4	Fazit für die Immobilisierung von Enzymen auf Kohlenstoffnanoröhren	98
3.2	Auf Kohlenstoffnanoröhren-basierende Biobrennstoffzellen	99
3.2.1	Zielsetzung & Motivation	99
3.2.2	Ergebnisse & Diskussion	101
3.3	Fazit für die auf Kohlenstoffnanoröhren-basierende Biobrennstoffzelle	103
4	Materialien	104
4.1	Chemikalien	104
4.2	Gase	104
4.3	Lösungen und Puffer	105
4.4	Verwendete Materialien und Geräte	105
5	Experimenteller Teil	107
5.1	Synthese von Kohlenstoffnanoröhren	107
5.2	Synthese von Kohlenstoffnanoröhren in strukturierten Anordnungen	107
5.3	Reinigung der Substrate in 37-prozentiger Salzsäure	107
5.4	Behandlung von Kohlenstoffnanoröhren im Sauerstoffplasma	108
5.5	Adsorptionsbestimmungen von PBSE an Kohlenstoffnanoröhren	108
5.6	N-terminale Anknüpfung von 6-Aminofluorescein an Kohlenstoffnanoröhren	108
5.7	Anbindung von $\beta$ -Galaktosidase an Kohlenstoffnanoröhren	108
5.8	Umsatzbestimmungen der an Kohlenstoffnanoröhren immobilisierten $\beta$ -Galaktosidase durch ONPG	109
5.9	Anbindung von Fructose-6-phosphat-Aldolase an Kohlenstoffnanoröhren	109
5.10	Umsatzbestimmungen der an Kohlenstoffnanoröhren immobilisierten Fructose-6-phosphat-Aldolase durch NADH	109

5.11	Charakterisierungsmethoden	109
5.11.1	Rasterelektronenmikroskopie	109
5.11.2	Ramanspektroskopie	109
5.11.3	Infrarotspektroskopie	110
5.11.4	Transmissionselektronenmikroskopie	110
5.11.5	Thermogravimeterische Analyse (TG)	110
5.11.6	Oberflächenbestimmung mittels Gasadsorption nach dem BET-Verfahren	110
5.11.7	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	110
5.11.8	UV/VIS-Spektroskopie	110
5.12	Organische Synthesen	111
5.12.1	Synthese von Pyrenbuttersäuresuccinimidylester (PBSE)	111
	Anhang	112
	Physikalische Größen	112
	Abkürzungsverzeichnis	113
	Aufbau der chemischen Gasphasenabscheidungsanlage	115
	Regenerationsversuche für die Wiederverwendung von Wachstumssubstraten (Beschichtungs- kombinationen)	116
	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Pyrenbuttersäuresuccinimidylester	117
	IR-Spektrum von Pyrenbuttersäuresuccinimidylester	118
	Absorptionsspektren der Farbstoffe PBSE und 6-Aminofluorescein	119
	Kalibriergeraden der Farbstoffe PBSE und 6-Aminofluorescein	120
	Geradengleichungen zur pH-abhängigen Bestimmung der $v_{\max}$ -Werte der Kapselvariante von $\beta$ -Galaktosidase	121
	Geradengleichungen zur pH-abhängigen Bestimmung der $v_{\max}$ -Werte der kommerziellen Variante von $\beta$ -Galaktosidase	122
	Literaturverzeichnis	123
	Danksagung	132
	Erklärung	135
	Erklärung	136
	Lebenslauf	137

---

## Stand der Forschung & Aufgabenstellung

---

Mit der Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhren im Jahr 1991 von Iijima <sup>[1]</sup> entstand ein neues Forschungsgebiet im Bereich der kohlenstoffhaltigen Nanomaterialien. Kohlenstoffnanoröhren besitzen ein hohes Oberflächen zu Gewicht Verhältnis, hohe mechanische Stabilität und eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Durch diese Eigenschaften werden Nanoröhren für viele physikalische Anwendungen interessant. Dazu zählen leitfähige Materialien, hohe Belastbarkeit und Flexibilität von Fasermaterialien, aber auch die Verwendung in nanometerdimensionierten Sensoren und Halbleiterchips. Für die eben genannten Anwendungsgebiete ist es meistens nötig die Nanoröhren in vertikal-angeordneter Form bereitzustellen <sup>[2]</sup>.

Durch die Anisotropie der Nanoröhreneigenschaften wird diese einheitliche Orientierung der Röhren benötigt, um den gewünschten Effekt zu erhalten. Ein Anwendungsbeispiel ist die Verwendung der Kohlenstoffnanoröhren in Feldemissions-Bildschirmen <sup>[3]</sup>.

Im Gegensatz zu ungeordneten Kohlenstoffnanoröhren können die vertikal Ausgerichteten auf einer exakt begrenzten Fläche synthetisiert werden und sind damit leicht in Bauteile zu integrieren. Durch die Variation der Höhe der Nanoröhren kann die spezifische Oberfläche je nach Anwendung angepasst werden <sup>[2]</sup>.

Es gibt verschiedene Methoden, um Kohlenstoffnanoröhren herzustellen. Die chemische Gasphasenabscheidung hat sich als die einzige Methode herausgestellt, mit der es möglich ist, direkt dichte Anordnungen von vertikalen Nanoröhren auf definierten Bereichen wachsen zu lassen <sup>[4]</sup>. Mit der Entwicklung der wasserunterstützten CVD-Methode von Hata *et al.* <sup>[5]</sup> im Jahr 2004 konnten nun auch Nanoröhren bis zu einer Länge von 2,5 mm erhalten werden. Das schaffte einen synthetischen Durchbruch für die Integration der Nanoröhren in verschiedenen Anwendungsgebieten, die jetzt nicht mehr auf einige Mikrometer beschränkt waren.

Trotzdem besteht die Herausforderung weiterhin die Homogenität der zu bewachsenen Stellen überall zu gewährleisten und das auch bei Zunahme der Probenfläche. Dazu muss in erster Linie eine Anlage zur Verfügung stehen, die Proben in bestimmten Größen erfassen kann, aber es müssen auch die Reaktionsparameter ermittelt werden, die dann zu dieser Homogenität führen.

Im Hinblick auf diese Problemstellung soll sich im ersten Teil der Arbeit der Fragestellung nachgegangen werden, ob es möglich ist, die Prozessparameter einer bestehenden Anlage <sup>[6]</sup> auf ein doppelt so großes System zu übertragen bzw. anzupassen. Damit soll ein vergrößerter Durchsatz an Probenmengen für potentielle Anwendungen gewährleistet werden.

Nach der Vorstellung des Kohlenstoffs in seinen verschiedenen Modifikationen, in der dann auf die Kohlenstoffnanoröhren hingeleitet wird, sollen Syntheserouten inkl. Wachstumsmechanismen der vertikal angeordneten Nanoröhren vorgestellt werden. Der allgemeine Teil beinhaltet auch die Vorstellung der verschiedenen Charakterisierungsmethoden, die in diese Arbeit verwendet wurden. Dieser Teil der Arbeit schließt mit den Ergebnissen zu der Installation der CVD-Anlage und den Möglichkeiten der Synthese für flächig bewachsene Substrate in Größen bis zu 4 x 4 cm.

Nach der Installation und der Optimierung der CVD-Anlage, die eine Voraussetzung für einen hohen Durchsatz an Probenmengen ermöglichen, wird der zweite Teil der Arbeit vorgestellt. Darin werden Themen bearbeitet, die anhand der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften der vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren potentielle Anwendungsmöglichkeiten diskutieren.



---

Jedes der angesprochenen Themen wird im Bezug auf die Verwendbarkeit von vertikal ausgerichteten Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt und dann die umgesetzten Ideen anhand der Ergebnisse erläutert. Untersuchungen zu Feldemissions -und Adhäsionseigenschaften von vertikal ausgerichteten Nanoröhren wurden in Kooperation mit Partnern durchgeführt. Das traf ebenso für die Konstruktion einer bioenzymatischen Brennstoffzelle zu. Dagegen konnten die Immobilisierung von Enzymen und die Untersuchungen zur Katalyse in selbstständiger Arbeit erfolgen. Die zuvor optimierte Synthese der Nanoröhren aus Teil I der Arbeit wurde zunächst direkt auf die potenziellen Anwendungen übertragen und bei Bedarf durch Anpassung an die Anforderungen optimiert.

---

# Teil I: Untersuchungen zum Wachstumsprozess von flächig angeordneten Kohlenstoffnanoröhren

---

## 1 Allgemeiner Teil

---

### 1.1 Verschiedene Modifikationen von Kohlenstoff

Kohlenstoff in seiner festen Form kommt in drei verschiedenen Modifikationen vor: Diamant, Graphit und Fullere. Diese drei Formen, sowie die Kohlenstoffnanoröhre sind in Abb. 1 dargestellt.

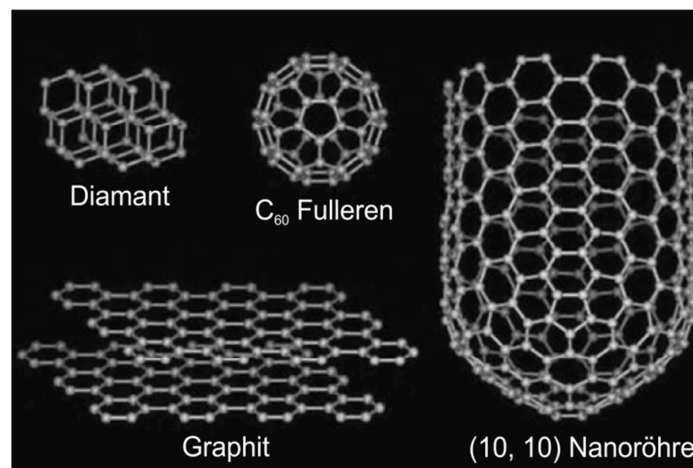


Abb. 1: Die drei Modifikationen von Kohlenstoff Diamant, Graphit und Fulleren, sowie die Nanoröhre. (entnommen und modifiziert aus <sup>[7]</sup>)

Diamant kristallisiert in der kubischen Form, wobei jedes der  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome von vier weiteren  $sp^3$ -Kohlenstoffatomen umgeben ist. Durch diesen kovalenten Charakter entsteht eine sehr harte Verbindung. Zudem erscheint die Verbindung durch die lokalisierten Elektronen im Atomgitter farblos und ist nicht elektrisch leitend <sup>[7]</sup>.

Graphit besitzt einen schichtartigen Aufbau aus einzelnen, planaren Lagen von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen in einer hexagonalen Anordnung. Die Monolage und Untereinheit des Graphits wird auch als Graphen bezeichnet. Durch die Geometrie der chemischen Bindungen ist Graphit weich, lichtundurchlässig und elektrisch leitend. Im Gegensatz zu Diamant sind jeweils die Kohlenstoffatome nur mit drei weiteren Kohlenstoffatomen verbunden. Durch die  $sp^2$ -Hybridisierung können die Elektronen frei zwischen p-Orbital zu p-Orbital wechseln, wodurch ein Netzwerk aus delokalisierten Elektronen entsteht, welches die Ursache für die elektrische Leitfähigkeit ist <sup>[7]</sup>.

Die dritte Modifikation sind die Fullere. In Abb. 1 ist ein C<sub>60</sub>-Fulleren dargestellt, welches im Jahr 1985 aus zunächst unerklärbaren Fragmenten im Massenspektrum von verdampften Kohlenstoff identifiziert werden konnte <sup>[8]</sup>.

Im Jahr 1991 entdeckte *Iijima* bei der Synthese von Fullerenen mittels Lichtbogenentladung die Entstehung von Kohlenstoffnanoröhren. Diese hatten sich überwiegend in den abgebrannten Resten der Graphitelektrode befunden <sup>[1]</sup>. In Abb. 1 wird eine Nanoröhre dem Fulleren und den anderen Modifikationen gegenübergestellt. Durch das Einbauen von Kohlenstofffragmenten in das Fulleren C<sub>60</sub> wird eine Kohlenstoffnanoröhre mit der Chiralität (10,10) erhalten.

Durch das Angeben der Chiralität werden Aussagen über den Aufbau und der Art der Röhre getroffen. Es wird zwischen *armchair*, *zigzag* und *chiralen* Nanoröhren unterschieden. Je nach Aufrollwinkel der graphitischen Schicht erhält man eine andere Art von Nanoröhre. In Abb. 2 wird schematisch dargestellt wie nach gewählter Aufrollrichtung eine andere Art von Kohlenstoffnanoröhre entsteht.

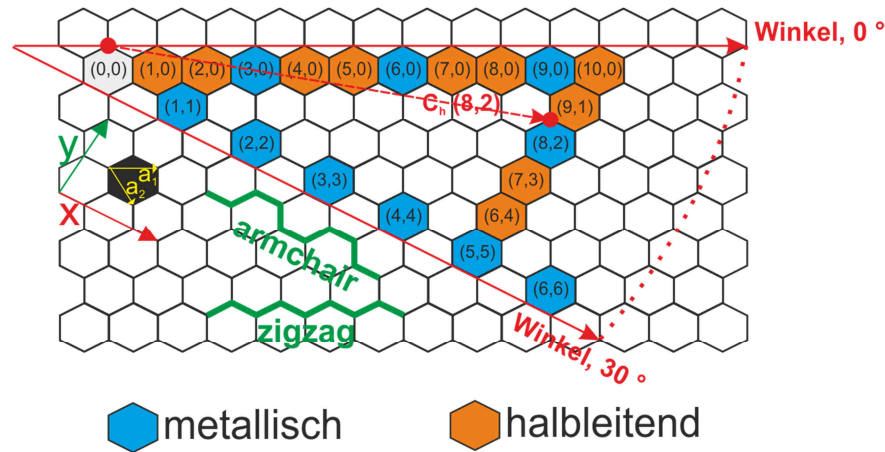


Abb. 2: Prinzipieller Aufbau einer Nanoröhre aus einer einlagigen Graphenschicht. Je nach Aufrollrichtung entstehen durch verschiedene Orientierungen der Kohlenstoffsechsringe Nanoröhren mit metallischem oder halbleitendem Charakter. Als Beispiel ist der Vektor vom Typ (8,2) eingezeichnet (entnommen und modifiziert durch Kombination von <sup>[9]</sup> <sup>[10]</sup>).

Der Aufrollwinkel wird mit  $\theta$  bezeichnet. Dabei nimmt der Vektor  $C_h$  eine bestimmte Orientierung zur Achse des entstehenden Zylinders ein. Der Vektor setzt sich aus den Vielfachen  $n$  und  $m$  der Basisgittervektoren  $a_1$  und  $a_2$  zusammen.

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad \text{Gleichung 1}$$

Dabei werden die Vielfachen in Klammern bei der Typzuordnung notiert. Beträgt der Winkel  $\theta$   $0^\circ$  mit  $(n, 0)$  so liegt der *zigzag*-Typ vor. Bei einem Winkel von  $30^\circ$  mit  $n = m$  der *armchair*-Typ. In dem Bereich zwischen  $0^\circ$  und  $30^\circ$  mit  $(n, m)$  lässt sich der chirale Typ zuordnen. Der Aufrollwinkel beeinflusst die elektronischen Eigenschaften der Röhrentypen. Gleichung 2 beschreibt die Regelmäßigkeit in der Kohlenstoffnanoröhren metallischen oder halbleitenden Charakter zeigen können. Während alle Nanoröhren vom Typ *armchair* metallisch sind, zeigen Zweidrittel in alternierender Reihenfolge bei *zigzag* halbleitende Eigenschaften. So sind Röhren vom *zigzag*-Typ meist halbleitend, während die anderen Typen metallischen Charakter aufweisen <sup>[9]</sup>.

$$n - m = 3q \quad \text{Gleichung 2}$$

mit  $q$  als ganzzahliger Wert.

Neben dem Aspektverhältnis und der Chiralität sind der Durchmesser der Nanoröhre und die Anzahl der Wände, aus denen die Nanoröhre aufgebaut ist, eine wichtige Größe. Dadurch können chemische wie auch physikalische Eigenschaften (z. Bsp. Reaktivität, elektrische Leitfähigkeit) beeinflusst werden.

Mehrwandige Nanoröhren sind metallisch leitend und besitzen eine viel geringere Reaktivität als einwandige Nanoröhren <sup>[11]</sup>.

Wie in Abb. 3 dargestellt lässt sich eine Kohlenstoffnanoröhre auch durch das Aufrollen einer planaren Graphenschicht erhalten. Dabei entsteht eine einwandige Kohlenstoffnanoröhre oder auch als SWNT (engl. *single walled carbon nanotube*) bezeichnet. Indem man über die erste Röhre weitere Röhren setzt, erhält man ein mehrschichtiges System, was als mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, MWNT (engl. *multi walled carbon nanotube*) bekannt ist. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt 0,36 Nanometer wie in den Lagen von Graphit <sup>[9]</sup>.

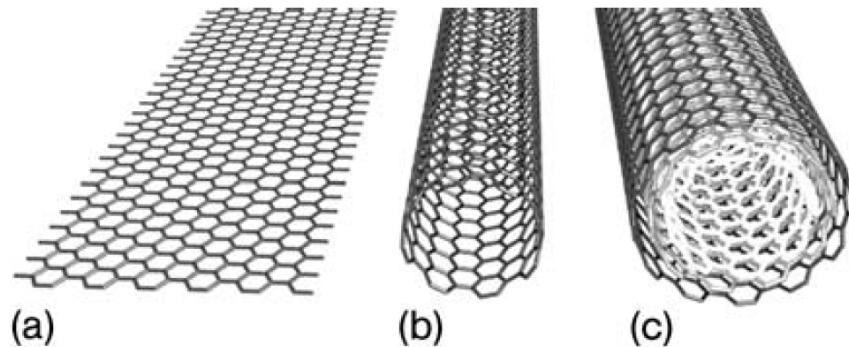


Abb. 3: Aufbau von einwandigen und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren durch Aufrollen und Übereinanderlagern von einzelnen Graphenschichten. (a) einlagige Graphenschicht, (b) einwandige Kohlenstoffnanoröhre (SWNT, engl. *single walled carbon nanotube*), (c) mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre (MWNT, engl. *multi walled carbon nanotube*) <sup>[9]</sup>.

## 1.2 Reaktivität von Kohlenstoffnanoröhren

Im linken Abschnitt von Abb. 4 wird die Reaktivität zwischen den Fullerenen und der Seitenwand der Kohlenstoffnanoröhre gegenübergestellt. Geschlossene Enden von Nanoröhren können in ihrer Reaktionsfähigkeit mit halbschaligen Fullerenen verglichen werden <sup>[12]</sup>.

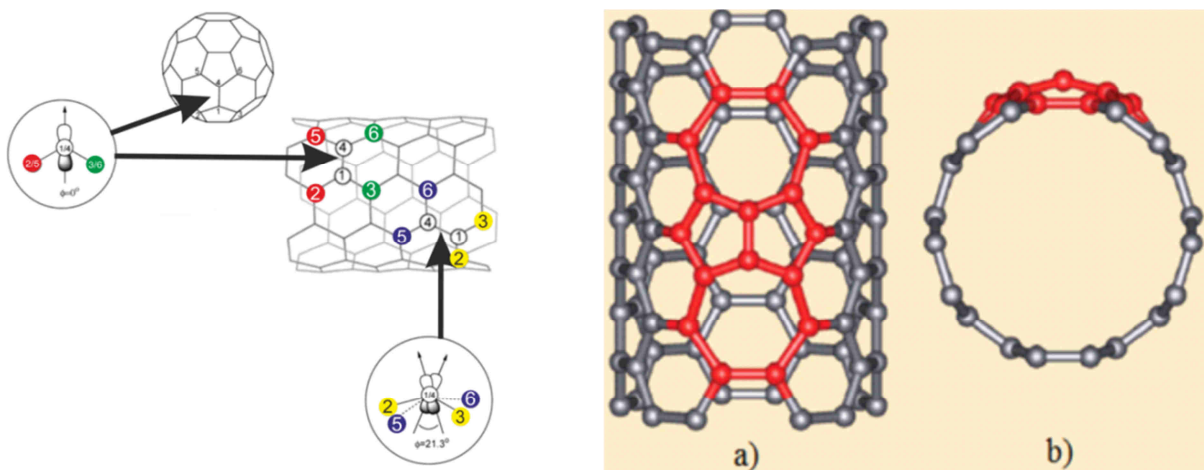


Abb. 4: Strukturelle Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren. links: Gegenüberstellung der Bindungszustände in Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren (modifiziert nach <sup>[12]</sup>). Rechts: Darstellung des Stone-Wales-Defekts mit a) Ansicht orthogonal zur Längsachse der Nanoröhre, mit b) Ansicht entlang der Nadelachse der Nanoröhre <sup>[13]</sup>.

---

Die Reaktivität der Fullerene beruht auf den Spannungen im Kohlenstoffgerüst.  $sp^2$ -Bindungen besitzen einen Winkel von  $0^\circ$ ,  $sp^3$ -Bindungen einen Winkel von  $19,5^\circ$ . Der Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen im Fulleren liegt bei  $11,6^\circ$ . Die Präferenz liegt eindeutig in der Konvertierung zur tetraedischen Anordnung der Kohlenstoffatome. Durch chemische Reaktionen und der damit einhergehenden Bildung von zusätzlichen Bindungen wird das ermöglicht <sup>[12]</sup>.

Während die Stabilität der Fulleren-Konstrukte dadurch gewährleistet wird, dass die auftretenden Spannungen gleichmäßig über alle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen verteilt werden, ist dieser Effekt bei den Kappen der Nanoröhren aufgrund der Halbschalen nur zum Teil vorhanden.

Für die Reaktivität des zylindrischen Aufbaus der Nanoröhren gibt es zwei Gründe. Der erste Grund hat etwas mit der Ausrichtung der Orbitale der Kohlenstoffatome zueinander zu tun (s. Abb. 4, links). Bei einer Verdrehung wird die Bindung geschwächt und damit eine Reaktion begünstigt. Es gilt: Eine Röhre mit kleinem Durchmesser weist eine hohe Verdrehung der Orbitale und damit eine hohe Reaktivität auf. Bei einer Röhre mit einem großen Durchmesser tritt der umgekehrte Fall ein.

Das ist der Grund dafür, warum chemische Funktionalisierungen von Kohlenstoffnanoröhren mit höherem Durchmesser unter extremeren Bedingungen durchgeführt werden müssen. Dabei kommen meist starke Säuren wie Salpetersäure und Schwefelsäure zum Einsatz, deren Wirkung durch Wärme, Ultraschall oder weitere oxidierende Medien wie Ozon oder Kaliumpermanganat verstärkt wird <sup>[14]</sup>. Nanoröhren mit kleinerem Durchmesser können meist dem Prozess nicht standhalten und werden dabei zerstört.

Aber auch Defekte innerhalb der graphitischen Schicht führen zu einer höheren Reaktivität. Der sogenannte *Stone-Wales-Effekt* (s. Abb. 4, rechts) zählt dazu. Dieser Effekt bezeichnet eine Anordnung aus zwei Fünf- und zwei Siebenringen und wird daher auch als 7-5-5-7-Defekt bezeichnet. Der Effekt führt zu einer lokalen Krümmung der Seitenwand, wobei die Krümmung zwischen den beiden Fünfringen am höchsten ist und eine Addition an die dort befindliche C-C-Doppelbindung begünstigt. Es wird davon ausgegangen, dass 1-3 % der Kohlenstoffatome einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre an der Ausbildung eines Defekts beteiligt sind <sup>[13]</sup>.

---

## 2 Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren

---

Im Laufe der Zeit haben sich verschiedene Verfahren zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren etabliert. Bei jeder der Methoden können unterschiedliche Arten von Nanoröhren erhalten werden. Jede der Methoden besitzt dabei seine Vorteile und seine Nachteile. Bei der Lichtbogenentladung (engl. *arc discharge method*) werden zwei Graphitelektroden einer elektrischen Entladung unterzogen <sup>[15]</sup>. Es entsteht ein Plasma, wodurch reaktive Kohlenstofffragmente in die Gasphase übergehen und wieder kondensiert werden. Neben Fullerenen entstehen auch Anteile von Kohlenstoffnanoröhren. Diese Anteile können durch die Anwesenheit von Katalysatoren wie Eisen, Cobalt oder Nickel erhöht werden <sup>[16] [17]</sup>.

Bei der Laser-Ablation wird über einen Nd/YAG-Laser <sup>[18]</sup> oder CO<sub>2</sub>-Laser <sup>[19]</sup> der Energieeintrag in die Probe bereitgestellt. Es können dabei punktuelle Temperaturen bis zu  $3000^\circ\text{C}$  erreicht werden. Im Gegensatz zur Lichtbogenentladung trägt die Methode der Laser-Ablation zu höheren Ausbeuten und Reinheiten bis zu über 90 % von SWNTs bei. Außerdem wird eine engere Größenverteilung der

Nanoröhren erreicht. Obwohl bei beiden Methoden kontrolliert enge Verteilungen im Durchmesser von Kohlenstoffnanoröhren hergestellt werden können, müssen die Produkte nach der Synthese aufgereinigt werden. Nebenprodukte wie Ruß oder verwendeter Katalysator müssen meist durch aufwendige Reinigungsschritte entfernt werden. Dieses bestehende Problem der Aufreinigung wird durch die Verwendung der chemischen Gasphasenmethode, welche in dieser Arbeit eingesetzt wurde, größtenteils reduziert.

## 2.1 Chemische Gasphasenabscheidung

Wie bei den bisher vorgestellten Methoden wird auch bei der chemischen Gasphasenabscheidung ein Energieeintrag benötigt, um Kohlenstoffnanoröhren herstellen zu können. Hierbei wird durch thermische Energiezufuhr die Kohlenstoffquelle in reaktive Fragmente gespalten, welche dann später durch Rekombination Nanoröhren bilden. In Abb. 5 werden die essentiellen Schritte der chemischen Gasphasenabscheidung am Beispiel von Kohlenstoffnanoröhren zusammengefasst.

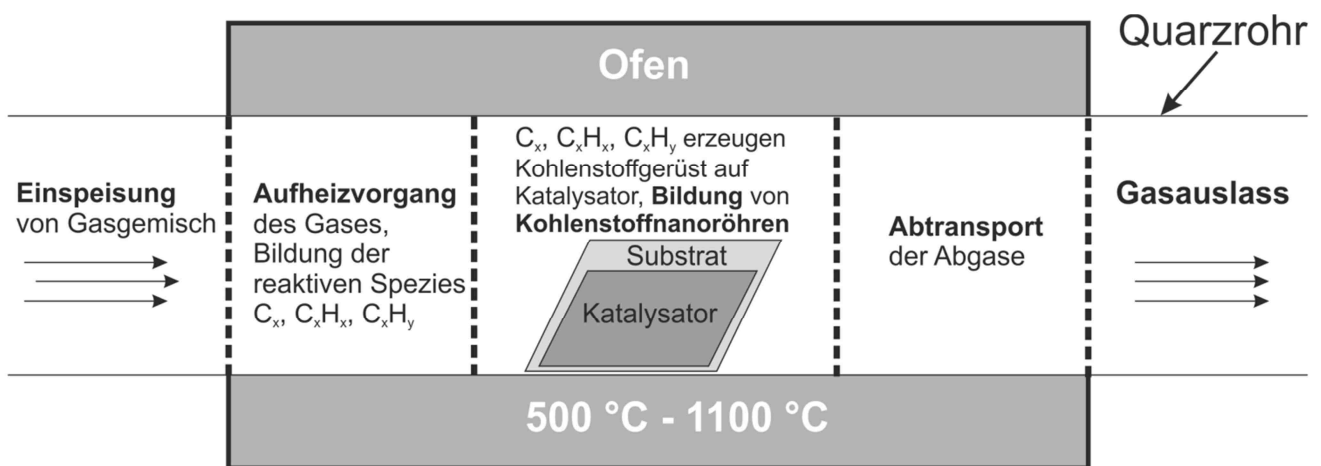


Abb. 5: Schematischer Aufbau einer CVD-Anlage. Über Einspeisung und Bildung der reaktiven Spezies beim Aufheizen wird ermöglicht, Kohlenstoffnanoröhren auf der katalysatorbeschichteten Oberfläche wachsen zu lassen. Am Ende des Reaktors wird das Abgas abgeführt.

Zunächst wird der Katalysator (hauptsächlich Eisen <sup>[20]</sup>, Kobalt <sup>[21]</sup> oder Nickel <sup>[22]</sup>) unter Inertgas (Argon, Helium) aufgeheizt, wodurch sich die reaktiven Nanopartikel bilden. Anschließend wird dem Inertgasstrom das Reaktivgas (Acetylen <sup>[23]</sup>, Ethylen <sup>[20]</sup> oder Methan <sup>[23]</sup>) hinzugefügt. Das Reaktivgas wird im Aufheizvorgang durch die thermischen Einwirkungen in reaktive Fragmente gespalten. Durch Rekombinierung der Fragmente wird ein Kohlenstoffgerüst auf dem Katalysator aufgebaut, woraus dann Kohlenstoffnanoröhren gebildet werden. Dabei kann die Wahl von Reaktivgas und Katalysator Auswirkungen auf die Bildung von SWNTs oder MWNTs haben <sup>[24]</sup>. Im Anschluss erfolgt der Abtransport der Abgase von der Reaktionsoberfläche und wird über einen Gasauslass entfernt. Dabei können die Abgase aus nicht oder nicht vollständig reagierten Spezies bestehen, die sich im hinteren Teil des Reaktors in Form von aliphatischen oder aromatischen Nebenprodukten abscheiden oder mit dem Gasstrom aus dem System entfernt werden. Neben der vielfältigen Variation von Katalysator und Reaktivgas werden auch verschiedene Substratarten verwendet. Dabei kommen Silizium, Silizium/Siliziumdioxid, Quarz und verschiedene Metallfolien in Betracht.



Neben dem zuvor beschriebenen thermisch-chemischen CVD-Prozess <sup>[25]</sup> haben sich im Laufe der Jahre noch weitere Modifikationen entwickelt: Dazu zählen die alkohol-basierende <sup>[26]</sup> chemischen Gasphasenabscheidung oder der *HiPco* (engl. *high pressure carbon monoxide*)-Prozess <sup>[27]</sup>. Bei der auf alkohol-basierenden Version wird Methanol -oder Ethanol dampf über das Substrat geleitet.

### 3 Wachstumsmechanismen von Kohlenstoffnanoröhren

#### 3.1 Der VLS-Mechanismus und die zugehörigen Komponenten des CVD-Prozesses

Für jedes Syntheseverfahren von Kohlenstoffnanoröhren gibt es Modellvorstellungen, die auf verschiedenen Bildungsmechanismen beruhen. Demnach ist kein allgemein gültiger Mechanismus für die Bildung von Kohlenstoffnanoröhren bekannt.

Da in dieser Arbeit die CVD-Methode ausgewählt wurde, soll im folgenden Abschnitt etwas genauer auf die ablaufenden Prozesse eingegangen werden.

Der CVD-Prozess mit dem Ziel der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren lässt sich anhand des VLS-Mechanismus (engl. *vapor liquid solid*) <sup>[28]</sup> deuten. In drei wesentlichen Schritten, die schematisch in Abb. 6 dargestellt sind, beschreibt der VLS-Mechanismus den Ablauf der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren.

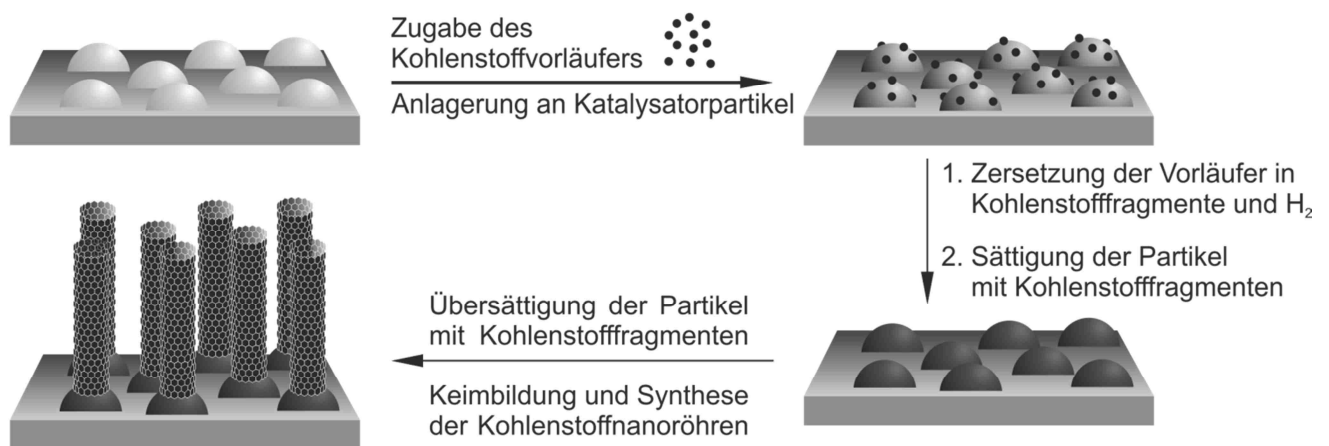


Abb. 6: Schematische Darstellung der Wachstumsmöglichkeiten von Kohlenstoffnanoröhren nach dem Prinzip der VLS-Theorie. Im ersten Schritt diffundieren die reaktiven Kohlenstoffspezies in den Katalysator. Nach einer Übersättigung der Partikel mit gebildeten Kohlenstofffragmenten entstehen unter Keimbildung die Kohlenstoffnanoröhren.

Im ersten Schritt wird der Vorläufer als Gas (*vapor*) hinzugegeben, wobei schon an dieser Stelle erste Fragmentierungen des Vorläufers und Neubildungen von Vorläufern durchlaufen werden <sup>[29]</sup>. Nach der Anlagerung an die Katalysatorpartikel zersetzen sich die Vorläufer in Kohlenstofffragmente und Wasserstoff. Die Kohlenstofffragmente lösen sich im Katalysator (*liquid*). Durch eine Übersättigung der Partikel bilden sich kristalline Kohlenstofffragmente (*solid*), die dann für die Ausbildung der Nanoröhren verantwortlich sind <sup>[22]</sup>.

Bei den Katalysatoren werden Eisen <sup>[20]</sup>, Kobalt <sup>[21]</sup> oder Nickel <sup>[22]</sup> bzw. bei den Reaktionsgasen Acetylen <sup>[23]</sup>, Ethylen <sup>[20]</sup>, Butadien <sup>[30]</sup> oder Methan <sup>[23]</sup> verwendet. Auch besteht die Möglichkeit unter Zugabe von verschiedenen Substanzen den CVD-Prozess zu unterstützen. Dabei haben sich Wasser, Aceton, Tetrahydrofuran, Ethanol und Benzaldehyd bewährt, wobei vor allem Gemische aus

Wasser/Ethylen, Wasser/Acetylen und Benzaldehyd/Acetylen die besten Ergebnisse geliefert haben <sup>[31]</sup>.

Die Wahl des Reaktionsgases kann bereits die Qualität des Produkts festlegen. Bei Gasen wie Ethylen und Acetylen wird mehr Kohlenstoff freigesetzt, wenn die Temperatur zu hoch gewählt wird, was mit einer erhöhten Produktion an Nebenprodukten (z.B. amorpher Kohlenstoff) einhergehen kann. Dagegen ist der Gehalt an Kohlenstoff bei Methan viel geringer. Ethylen steht mit seinem Kohlenstoff/Wasserstoff-Verhältnis zwischen Acetylen und Methan. Mit seiner Zersetzungstemperatur von 575 °C <sup>[32]</sup> liegt dieses deutlich unterhalb der Werte für Methan (> 600 °C <sup>[33]</sup>) und die Energiebilanz fällt günstiger aus. Dadurch ist es eins der am häufigsten eingesetzten Synthesegase für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren im CVD-Prozess.

Neben der Auswahl des Reaktionsgases spielt ebenso die Verwendung des Katalysators eine wichtige Rolle. So eignen sich Eisen, Kobalt und Nickel besser als Kupfer <sup>[34]</sup>. Aufgrund des höheren Löslichkeitsvermögens von Kohlenstoff in Kupfer steigt auch der Gehalt an gelösten Kohlenstoffspezies. Bei einer erhöhten Menge an gelösten Kohlenstoffspezies im Katalysator ist auch die Wahrscheinlichkeit höher, dass mehr Nebenprodukte gebildet werden. Als geeignetes Substrat hat sich ein einkristalliner Siliziumuntergrund mit einer 200-600 nm dicken Siliziumdioxid-Schicht als verlässlich erwiesen.

Neben dem Löslichkeitsverhalten von Kohlenstoff zeigen einige Metalle wie Chrom, Eisen oder Titan ein erhöhtes Haftbarkeitsvermögen zu SiO<sub>2</sub>-Substratoberflächen, da sie mit diesem stärker als andere Metalle interagieren. Dagegen lassen sich Gold oder Silber nach ihrer Aufbringung wieder leicht von der Oberfläche entfernen <sup>[35]</sup>. Damit lässt sich der Wachstumsmechanismus durch das verwendete Metall einstellen, welches je nach der Oberflächenaktivierungsenergie mit dem SiO<sub>2</sub> interagiert. Die Wachstumsmechanismen werden in die Kategorien „Wurzelwachstum“ und „Spitzenwachstum“ unterteilt (s. Abb. 7).

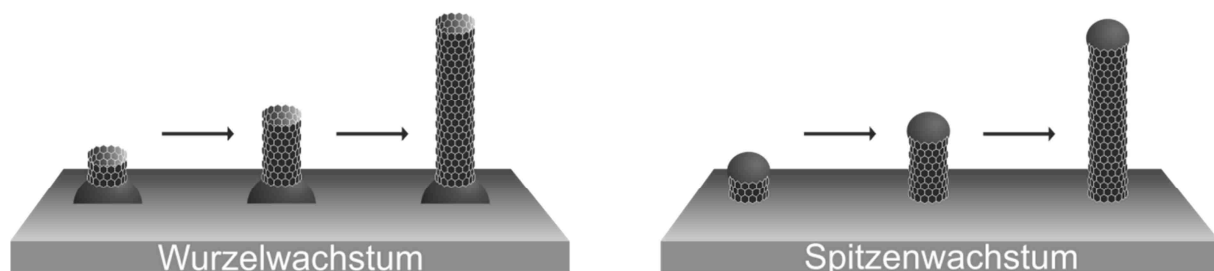


Abb. 7: Schematische Darstellung der Abläufe beider möglichen Wachstumsmechanismen „Wurzelwachstum“ und „Spitzenwachstum“.

Bei dem Einsatz von Eisen verbleibt das Katalysatorkorn auf der Substratoberfläche und das 1 D-Nanomaterial „entwächst“ dem Katalysator nach oben. Der Katalysator bietet die Grundlage (engl. *base*) bzw. die Wurzel (engl. *root*) des gebildeten Produkts. Diese Art von Vorgang wird als *base growth* <sup>[36]</sup> oder *root growth-Mechanismus* (dt. *Wurzelwachstum*) bezeichnet <sup>[37]</sup>.

Verwendet man Nickel als Katalysator auf einer Glasoberfläche <sup>[38]</sup>, so hebt sich der Katalysatorpartikel aufgrund der geringen Adhäsion zu Glas <sup>[35]</sup> von der Oberfläche ab. Das ausgeschiedene Material, in diesem Fall die Nanoröhre, befindet sich zwischen Partikel und Substratoberfläche. Das Partikel befindet sich quasi an der Spitze (engl. *tip*) des Materials. Dieser Vorgang wird auch als *tip growth-Mechanismus* (dt. *Spitzenwachstum*) <sup>[39]</sup> bezeichnet (Abb. 7). In beiden Fällen wird die Nanoröhre



direkt an der Katalysatorgrenzfläche ausgebildet <sup>[40]</sup>, wie es bereits durch mehrere *in situ*-HRTEM-Untersuchungen bewiesen wurde <sup>[41] [42]</sup>.

### 3.2 Die wasserunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Bei der wasserunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (WACVD, engl. *water-assisted chemical vapour deposition*) handelt es sich um eine Weiterentwicklung der einfachen CVD-Methode. Wie im vorhergehenden Abschnitt schon erwähnt wurde, existieren einige Substanzen wie auch Wasser, die für das Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren förderlich sind. Im folgenden Abschnitt soll der Hintergrund über die Wirkungsweise von Wasser etwas genauer erläutert werden.

Bevor es zum Einsatz von Wasser kommt, wird zuvor der Katalysator modifiziert. Es wird ein bimetallischer Katalysator aus Eisen und Aluminium eingesetzt. Da das Aluminium bereits ab ca. 600 °C zu schmelzen beginnt, formt es mit dem Eisen an der Spitze inselartige Strukturen, die in Partikeln segregieren. Die Inselbildung entscheidet über die Größe der Nanoröhren <sup>[43]</sup>, bestimmt den Durchmesser und bedingt die Wandanzahl der Röhren. Wie im Kapitel des Wachstumsmechanismus beschrieben, zersetzt sich das Vorläufergas, in diesem Fall Ethylen unter Bildung von Kohlenstoff und Wasserstoff (s. Gleichung 3).



Wasser hat nun die Aufgabe den Katalysator länger aktiv zu halten, in dem es kontinuierlich die Katalysatoroberfläche durch eine exotherme Reaktion ( $\Delta H = -52,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) mit Kohlenstoff unter Bildung von CO und CO<sub>2</sub> reinigt (s. Gleichung 4-6) <sup>[44] [45]</sup>.



In einem möglichen Mechanismus wird beschrieben, dass sich auf dem bimetallischen Katalysator durch die Reaktion mit Wasserstoff und Wasser Hydroxyl- und Carboxylgruppen bilden. Die gebildeten Kohlenstoffspezies reagieren dann mit den sauerstoffhaltigen Funktionalitäten unter Abspaltung von CO, CO<sub>2</sub> und Wasser <sup>[45]</sup>. Durch die Kontrolle des Kohlenstoffgehalts im Katalysator wird so eine höhere Wachstumsrate von Nanoröhren erhalten <sup>[5]</sup>. So ist es schon gelungen MWNTs mit einer Länge von bis zu vier Millimeter zu darzustellen <sup>[46] [47]</sup>. Dabei ist die Wassermenge den jeweiligen Bedingungen wie Gaszusammensetzung und Temperatur anzupassen. Wird die Wassermenge zu gering gewählt, so können sich mehr Kohlenstofffragmente im Katalysator lösen und führen zu einer schnellen Vergiftung. Das Wachstum der Nanoröhre wird vorzeitig beendet oder erst gar nicht eingeleitet. Es sind Katalysatoraktivitäten von nur einer Minute bekannt <sup>[5]</sup>.

Nur bei kontrollierter Dosierung von Wasser ist ein optimales Wachstum der Nanoröhren gewährleistet. Gleichzeitig wird die Bildung von amorphen Anteilen vermindert. Obwohl Wasser als Oxidationsmittel fungiert, werden lediglich die amorphen Anteile oxidiert. Aufgrund der Stabilität der graphitischen Lagen bleiben diese erhalten. Thermogravimetrische Untersuchungen in einer

Stickstoff/Wasser-Atmosphäre haben gezeigt, dass Kohlenstoffnanoröhren erst ab einer Temperatur von 950 °C instabil sind und oxidiert werden <sup>[5]</sup>.

#### 4 Charakterisierungsmethoden von Kohlenstoffnanoröhren

Abb. 8 zeigt die Methoden, die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wurden, um die hergestellten Kohlenstoffnanoröhren zu charakterisieren. Im Nachfolgenden werden diese Methoden mit ihren Charakteristika vorgestellt. Dabei soll der Fokus auf die Einsatzmöglichkeiten generell bei der Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren gelegt werden und nicht detailliert auf die Theorie der Methode selbst eingegangen werden.

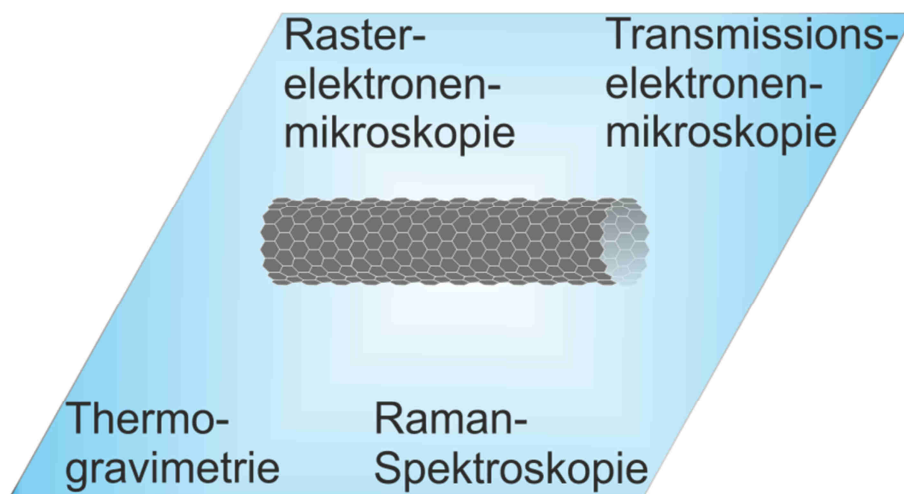


Abb. 8: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden für die Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie werden die erhaltenen Probenhöhen und die Beschaffenheit der Probe bestimmt. Zudem können Rückschlüsse auf die richtigen Wachstumsparameter geschlossen werden. In dem Fall der Synthese von vertikal angeordneten Nanoröhren stehen nicht-orientierte Nanoröhren, die keinerlei Vorzugsrichtung aufweisen eher für einen gestörten und nicht ideal-eingestellten Prozess (s. Abb. 9 a). In Abb. 9 b sind dagegen parallel ausgerichtete Nanoröhren dargestellt, die nach einem optimierten Prozess entstanden sind.

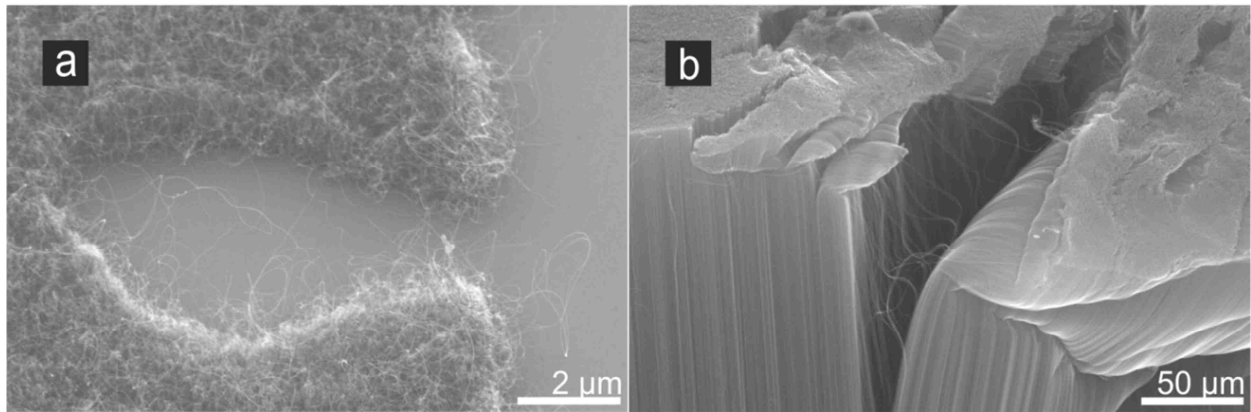


Abb. 9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe, bestehend aus Kohlenstoffnanoröhren, mit a) ungeordneten Bündeln von Nanoröhren und b) zueinander parallel ausgerichteten Nanoröhren.

Seit der Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhren von Iijima <sup>[1]</sup> mittels TEM hat sich diese Technik für die Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren etabliert. Mit Hilfe dieser Technik kann die Anzahl der Wände bestimmt werden, also ob es sich um einwandige oder mehrwandige Röhren handelt. Außerdem sind Durchmesser und die Belegung mit amorphem Kohlenstoff der Röhrenwände von Bedeutung, die für die Reinheit der Nanoröhren steht und ein Qualitätsmerkmal ist. In Abb. 10 sind zweiwandige Kohlenstoffnanoröhren mit freien (s. Abb. 10 a) und teilweisen belegten Wänden (s. Abb. 10 b) dargestellt.

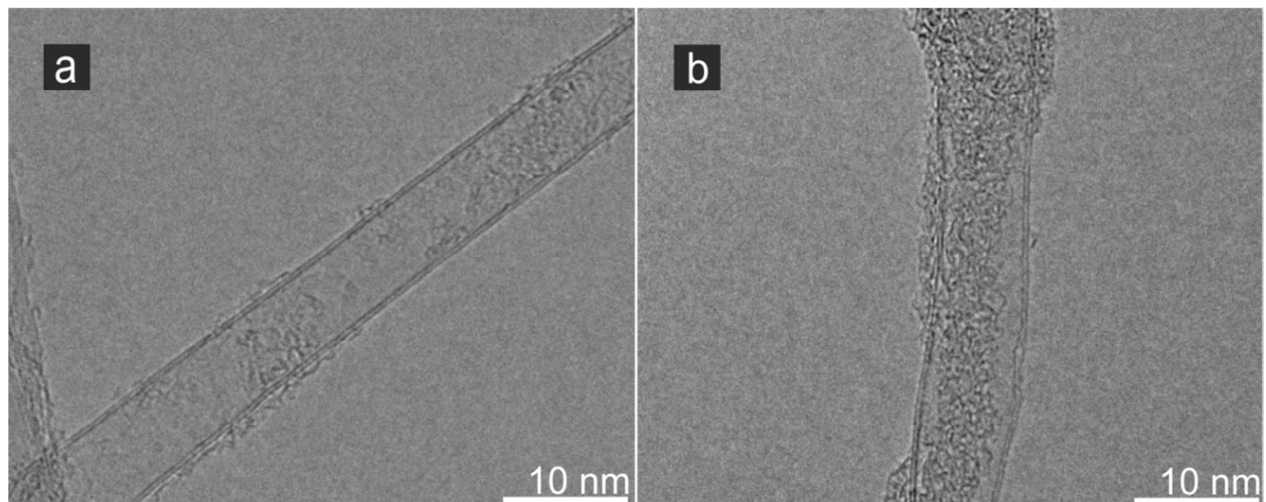


Abb. 10: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer zweiwandigen Kohlenstoffnanoröhre. a) Röhre ohne Ablagerungen auf der Außenwand, b) Röhre mit teilweiser Bedeckung von Ablagerungen, bestehend aus amorphem Kohlenstoff.

In der thermogravimetrische Analyse (TGA) wird die Probe unter definierten Bedingungen aufgeheizt. So lässt sich nicht nur die Heizrate festlegen, es können auch bestimmte Atmosphären durch verschiedene Gase wie Argon, Helium, Sauerstoff, Stickstoff oder Luft eingestellt werden. Im Idealfall besteht eine Kohlenstoffnanoröhre aus  $sp^2$ -Kohlenstoff-Atomen, also einer graphitisierten Modifikation. Ihr Abbauverhalten in Sauerstoffatmosphäre unterscheidet sich zu dem von Verunreinigungen wie es amorpher Kohlenstoff ( $sp^3$ -Modifikation) ist. Diese Eigenschaften werden bei der Analyse mittels TGA

ausgenutzt. In Abb. 11 ist eine thermogravimetrische Analyse von zweiwandigen Kohlenstoffnanoröhren mit einem gewissen Anteil an amorphem Kohlenstoff dargestellt.

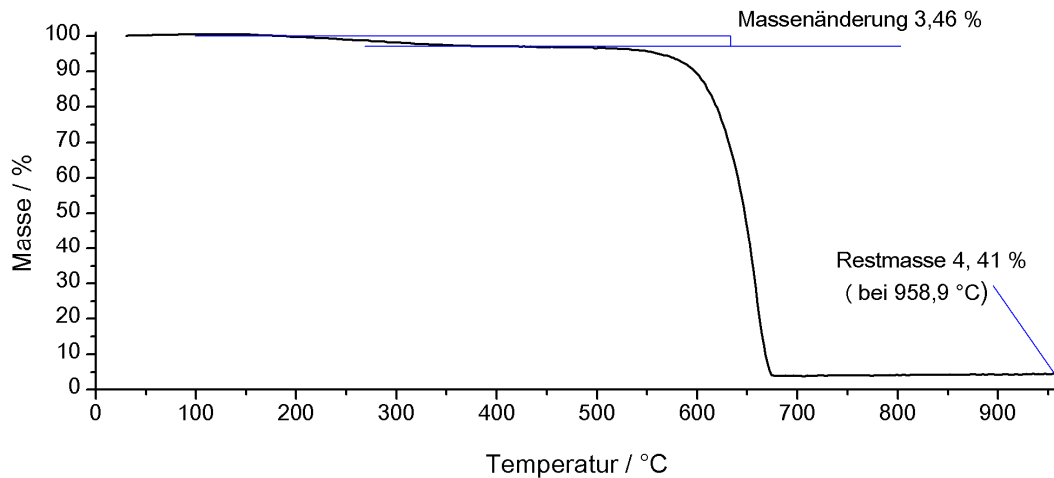


Abb. 11: Thermogravimetrische Analyse von zweiwandigen Kohlenstoffnanoröhren unter Sauerstoff mit einer Heizrate vom 10 K pro Minute und einem Aufheizbereich von 25 °C bis 960 °C. Der nicht-graphitische Anteil der Probe beträgt 3,46 %, während die Restmasse bei 4,41 % liegt.

Die Verbrennung der nicht-graphitischen Anteile beginnt bei ca. 200 °C und ist unterhalb von 500 °C vollständig. Erst ab 530 °C beginnt der Abbau der Kohlenstoffgerüststruktur der Nanoröhre <sup>[48]</sup>. Ab ca. 700 °C ist auch dieser Verbrennungsvorgang vollständig. Restmassen ab dieser Temperatur lassen auf Katalysatorreste schließen, die je nach Herstellungsprozess mehr oder weniger in den Proben verbleiben. So bietet die TGA einen Weg, die Qualität von Kohlenstoffnanoröhren zu überprüfen.

### Ramanspektroskopie:

Die Ramanspektroskopie ist wohl die am häufigsten eingesetzte Methode zur Untersuchung von kohlenstoffhaltigen Nanomaterialien. Oft wird die Untersuchung als zerstörungsfrei bezeichnet, doch es ist möglich, dass sich durch den Eintrag von Energie die Probe erwärmt und somit zu strukturellen Veränderungen und damit auch zu Veränderungen des Spektrums führt <sup>[49]</sup>. Diese Effekte sind auch bereits bei Kohlenstoffnanoröhren bekannt <sup>[50]</sup>. Dennoch findet die Ramanspektroskopie eine breite Anwendung, da alle Allotrope von Kohlenstoff (z. Bsp.: Fullerene, Diamant) aber auch andere Modifikationen des Kohlenstoffs (amorpher Kohlenstoff, polykristalliner Kohlenstoff) raman-aktiv sind. In Abb. 12 ist ein typisches Ramanspektrum von SWNTs mit den auftretenden Banden <sup>[51]</sup> gezeigt. Diese werden zur Qualitätsanalyse der Nanoröhren herangezogen.

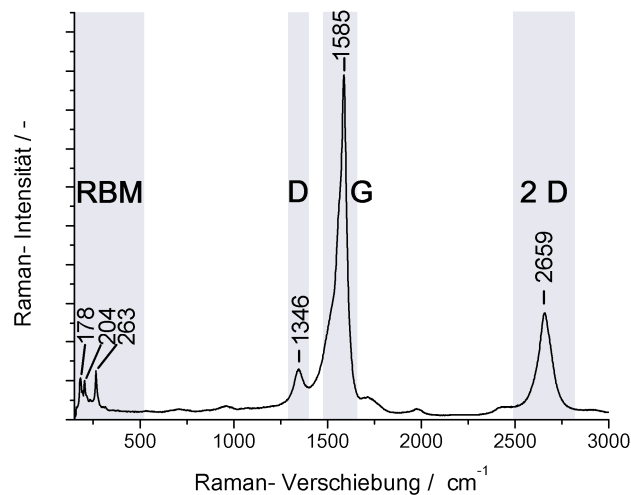


Abb. 12: Raman-Spektrum einwandiger Kohlenstoffnanoröhren bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. Die wichtigsten Banden RBM, D, G und 2 D sind im Spektrum identifiziert.

Die beiden wichtigsten Banden, die zur Charakterisierung der Kohlenstoffnanoröhren herangezogen werden, sind die D-Bande und die G-Bande. Die D-Bande (engl. *disordered/ defect/ diamond band*) um  $1340\text{ cm}^{-1}$  repräsentiert die  $\text{sp}^3$ -Hybridisierungen von Kohlenstoff <sup>[51]</sup>. Darunter fallen Defekte innerhalb der graphitischen Struktur, aber auch Verunreinigungen wie amorpher Kohlenstoff. Die G-Bande (engl. *graphite band*) befindet sich im Bereich von  $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  <sup>[51]</sup> <sup>[52]</sup> und gibt Auskunft über die Anwesenheit von graphitischen Anteilen in der Probe. Wie in Abb. 13 gezeigt, kann die graphitische Schicht in Kohlenstoffnanoröhren zur Schwingung angeregt werden.

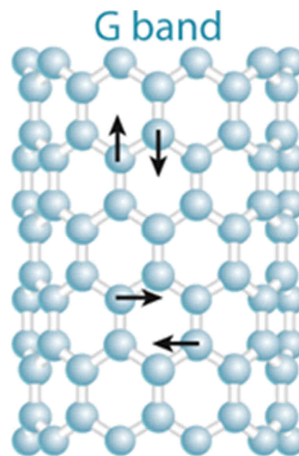


Abb. 13: Schematische Darstellung der durch Anregung entstehenden Gerüstschwingungen in Kohlenstoffnanoröhren tangential zur Röhrenoberfläche. Die daraus resultierenden Signale werden als G-Bande zusammengefasst (entnommen und modifiziert aus <sup>[53]</sup>).

Dabei schwingen die Kohlenstoffatome in der Graphitlage tangential zur Röhrenoberfläche. Da mehrere Schwingungszustände möglich sind (s. Abb. 13), besteht die G-Bande aus maximal sechs möglichen Moden. Jeweils drei Banden werden in die  $\text{G}^+$  und  $\text{G}^-$ -Bande zusammengefasst werden. Dabei leistet die  $\text{G}^+$ -Bande den höchsten Betrag an Intensität. Die  $\text{G}^-$ -Bande wird meistens nur als Schulter der G-Bande im Spektrum detektiert. Indem die Intensitäten der D-Bande und G-Bande ins Verhältnis gesetzt werden, erhält man den sogenannten  $I_D/I_G$ -Wert. Dieser relative Wert gibt Auskunft

über die Qualität der Nanoröhren. Ein kleiner  $I_D/I_G$ -Wert spricht für weniger Defekte innerhalb der Röhren bzw. für weniger Ablagerungen von amorphen Anteilen. Im Gegenzug dafür nimmt der  $I_D/I_G$ -Wert mit steigender Wandanzahl der Röhren zu, was keinesfalls auf eine Verunreinigung, sondern ausschließlich auf eine höhere Wahrscheinlichkeit von Defekten zurückzuführen. So sind  $I_D/I_G$ -Werte zwischen 0,28<sup>[54]</sup> und 0,71<sup>[55]</sup> für zweiwandige Röhren bekannt, die eine gute Qualität aufgrund des niedrigen Vorkommens von Defektstellen aufweisen. Das  $I_D/I_G$ -Verhältnis von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren liegt im Vergleich bei  $1,3 \pm 0,002$ <sup>[56]</sup>.

Während die graphitischen Strukturen zwischen  $1285\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ <sup>[57]</sup> mit einer Breite von  $10\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ <sup>[58]</sup> für SWNTs zu finden sind, umfassen amorphe Verunreinigungen einen weiteren Bereich von  $> 100\text{ cm}^{-1}$ <sup>[59]</sup>. Graphitische Strukturen von MWNTs dagegen sind zwischen  $1305\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$  mit einer Breite von  $30\text{--}60\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten<sup>[60]</sup>. Dadurch lassen sich Rückschlüsse auf die vorhandene Modifikation der Kohlenstoffatome in einer Probe ziehen.

Im Bereich von  $2450\text{--}2650\text{ cm}^{-1}$  existiert eine Obertonschwingung der D-Bande, die auch als 2 D oder G'-Bande bezeichnet wird. Diese wird vor allem bei der Charakterisierung von Graphenproben analysiert, um Rückschlüsse auf die Anzahl der Lagen zu ziehen. Zuletzt folgt zwischen  $2775\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$  eine Kombinationsschwingung aus D- und G-Bande<sup>[51]</sup>.

Im niederfrequenten Bereich (s. Abb. 14) befinden sich die Banden der RBM-Schwingungen (engl. *radial breathing mode*)<sup>[51]</sup>. In der Abbildung sind die Schwingungen für diese Art von Signalen schematisch dargestellt.

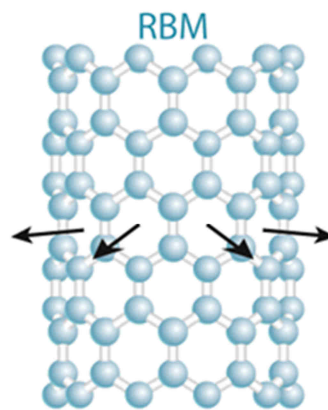


Abb. 14: Schematische Darstellung der durch Anregung entstehenden Gerüstschwingungen in Kohlenstoffnanoröhren senkrecht zur Röhrenachse. Die daraus resultierenden Signale werden als RBM-Signale (engl. *radial breathing mode*) zusammengefasst. (entnommen und modifiziert aus<sup>[53]</sup>).

Die Namensgebung „*radial breathing mode*“ lässt sich aus der Art und Weise wie das Kohlenstoffgitter angeregt wird ableiten. Durch die Schwingungen senkrecht zur Achse der Röhre verändert sich der Durchmesser der Röhre. Durch das Ausdehnen und das erneute Kontrahieren im Ruhezustand sieht die Röhre so aus als würde sie atmen. Es existiert eine Abhängigkeit zwischen der Lage der RBM-Frequenz und dem Durchmesser der Nanoröhre<sup>[52]</sup>. Durch experimentelle und theoretische Studien konnte eine Annäherung formuliert werden, die in Gleichung 7 notiert ist:

---

---

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{A}{D_t} + B$$

Gleichung 7

A und B sind Konstanten.

Für vereinzelt SWNTs konnten Werte für  $A = 248$  bzw.  $B = 0$  <sup>[61]</sup> und für agglomerierte Bündel von SWNTs Werte für  $A = 234$  und  $B = 10$  <sup>[62]</sup> bestimmt werden. Die Änderung der Werte kommt durch die direkte Umgebung der Nanoröhren zustande. Aber nicht nur die direkte Umgebung spielt dabei eine wichtige Rolle, sondern auch die Wechselwirkungen zwischen den graphitischen Schichten an sich, wie es bei zweiwändigen <sup>[63]</sup> und mehrwändigen <sup>[64]</sup> Nanoröhren der Fall ist. Demnach sind die RBM-Schwingungen keinesfalls eine Besonderheit, die nur den einwändigen Röhren zuzuordnen sind.



## 5 Ortselektives Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren

### 5.1 Ganzflächiges Wachstum und Erzeugung von CNT-Strukturen mittels Schattenmaskentechnik

In Abb. 15 werden schematisch die Schritte dargestellt, um Kohlenstoffnanoröhren ganzflächig oder in strukturierten Anordnungen wachsen zu lassen. Die linke Seite beschreibt die Methode für das ganzflächige Wachstum, die rechte Seite stellt die Schattenmaskentechnik vor, mit der gezielt und ortsbestimmt Kohlenstoffnanoröhren abgeschieden werden können.

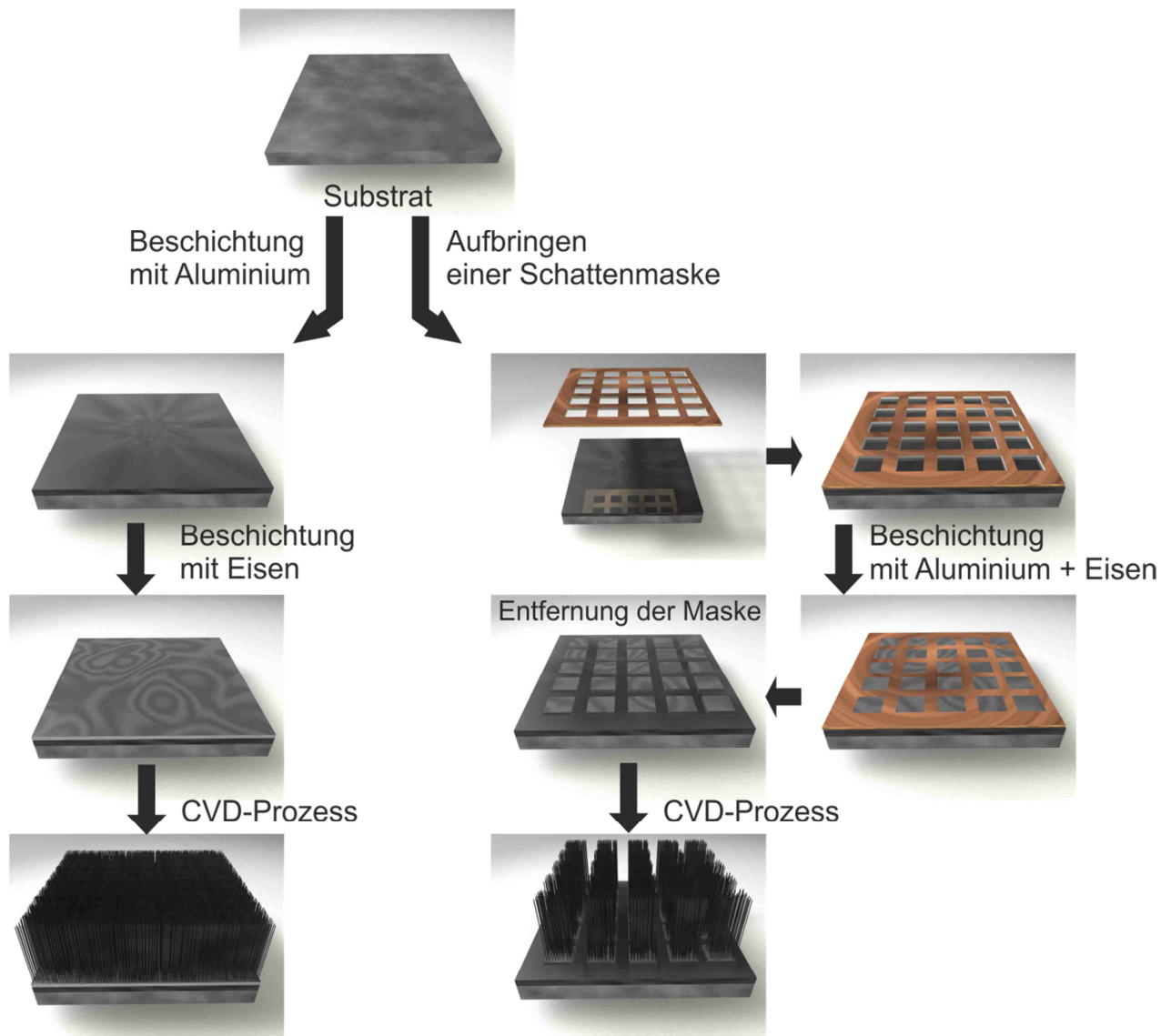


Abb. 15: Schematische Darstellung für das Vorgehen zur Synthese von ganzflächig bewachsenen Proben mit Kohlenstoffnanoröhren (linker Abschnitt) und einer strukturierten Anordnung der Nanoröhren durch gezieltes Aufbringen der für den Katalysator benötigten Metalle mit Hilfe einer Schattenmaske (rechter Abschnitt).



---

Im Fall der ganzflächigen Synthese von Kohlenstoffnanoröhren werden die Metalle Aluminium und Eisen großflächig auf das Substrat aufgebracht. Die Abscheidung dieser beiden Metalle kann durch thermische Verdampfung, Elektronenstrahlverdampfung oder durch Sputterprozesse erfolgen. Nach dem Aufbringen der Metalle wird der CVD-Prozess durchgeführt. Durch eine thermische Behandlung unter Argon und Wasserstoff schmelzen die Metalle und bilden die reaktiven bimetallischen Partikel, wie aus XPS-Untersuchungen hervorgegangen ist <sup>[45]</sup>. Durch Zugabe des Synthesegases Ethylen wird die Synthese der Kohlenstoffnanoröhren eingeleitet.

Im Fall der strukturierten Anordnungen aus Kohlenstoffnanoröhren wird durch die Verwendung einer Schattenmaske (s. Abb. 15, rechts) gewährleistet, dass nur an gewünschten Stellen Metalle abgeschieden werden, also auch nur dort bimetallische Katalysatorpartikel und später Kohlenstoffnanoröhren entstehen können. Nach der Entfernung der Maske wird mit der Synthese der Kohlenstoffnanoröhren begonnen. Als Masken können Materialien wie Bleche aus verschiedenen Metallen, aber auch Folien und Nylonnetze verwendet werden.

## **5.2 Erzeugung von Strukturen mit Hilfe des Lift-off Verfahrens**

Durch die so genannte Lift-off-Technik können Strukturen erzeugt werden, die mit der Schattentechnik an ihre technischen Grenzen und die Handbarkeit stoßen. Dabei können Strukturen mit einem Ausmaß bis zu wenigen Mikrometern erreicht werden. Deswegen ist das Lift-off Verfahren ein weitverbreiteter Prozess in der Halbleiter- und Mikrosystemtechnik, um Leiterbahnen auf elektronischen Bauteilen zu generieren. Dazu wird zunächst das gewünschte Zielsubstrat mit einem polymerhaltigem Fotolack beschichtet. Oft wird dabei ein sogenannter Umkehrlack eingesetzt, der sowohl als „Positivlack“ und als „Negativlack“ verwendet werden kann (s. Abb. 16).

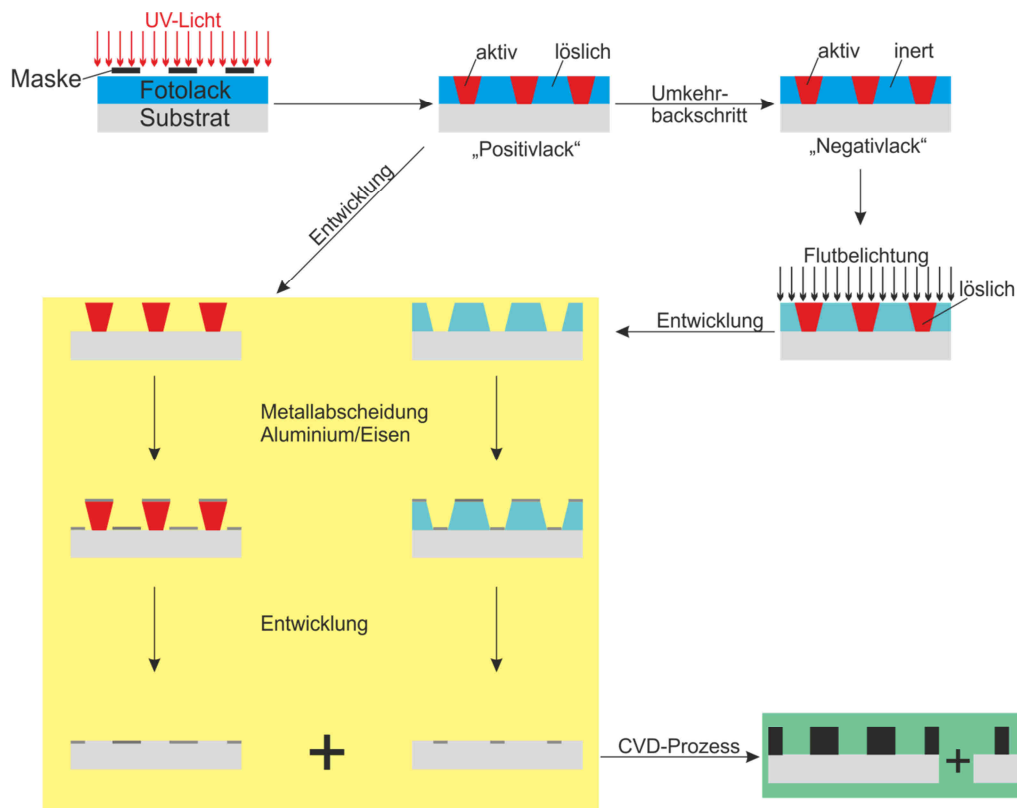


Abb. 16: Schematische Darstellung einer Prozessierung von strukturierten Anordnungen aus Kohlenstoffnanoröhren durch die Anwendung des Lift-off Verfahrens mit anschließender CVD-Synthese.

Über die Bereiche, die später nicht entwickelt werden sollen, wird eine lichtundurchlässige Schattenmaske gelegt. Anschließend erfolgt eine Belichtung mit UV-Licht, in der die abgedeckten Bereiche aktiv bleiben. An dieser Stelle könnte der Umkehrlack nun wie ein „Positivlack“ behandelt werden. Durch „Entwickeln“ der Lacke, also Entfernen der belichteten Lackpartien, entsteht nun ein positives Abbild der Schattenmaske. Dabei besteht bei einem Umkehrlack noch die Möglichkeit durch einen angeschlossenen „Umkehrbackschrift“ die Eigenschaften der belichteten Bereiche in einen inerten Zustand zu überführen. Eine anschließende Fotobelichtung der gesamten Probe („Flutbelichtung“) bestrahlt alle bislang unbelichteten Stellen und diese können im nachfolgenden Schritt entfernt werden. Es wird ein negatives Abbild der Schattenmaske erhalten. Im Anschluss erfolgt die Beschichtung mit den Metallen Aluminium und Eisen. Im letzten Schritt werden verbliebende Lackflanken durch Lösungsmittel wie Aceton, Isopropanol oder N-Methyl-2-pyrrolidon entfernt, wobei diese Stellen anschließend keine Metallbeschichtung besitzen. Die Besonderheit an diesen Lackflanken besteht darin, dass sie eine trapezartige Form aufweisen. Das hat den Vorteil, dass damit die Kanten nicht oder nur reduziert mit Metall beschichtet werden, was das spätere Ablösen der Lackflanken erleichtert und ein exakteres Übertragungsvermögen der Struktur liefert <sup>[65]</sup>.

## 6 Modifizierbarkeit von Kohlenstoffnanoröhren

Abb. 17 gibt eine Auswahl über die Möglichkeiten der Modifizierbarkeit von Kohlenstoffnanoröhren.

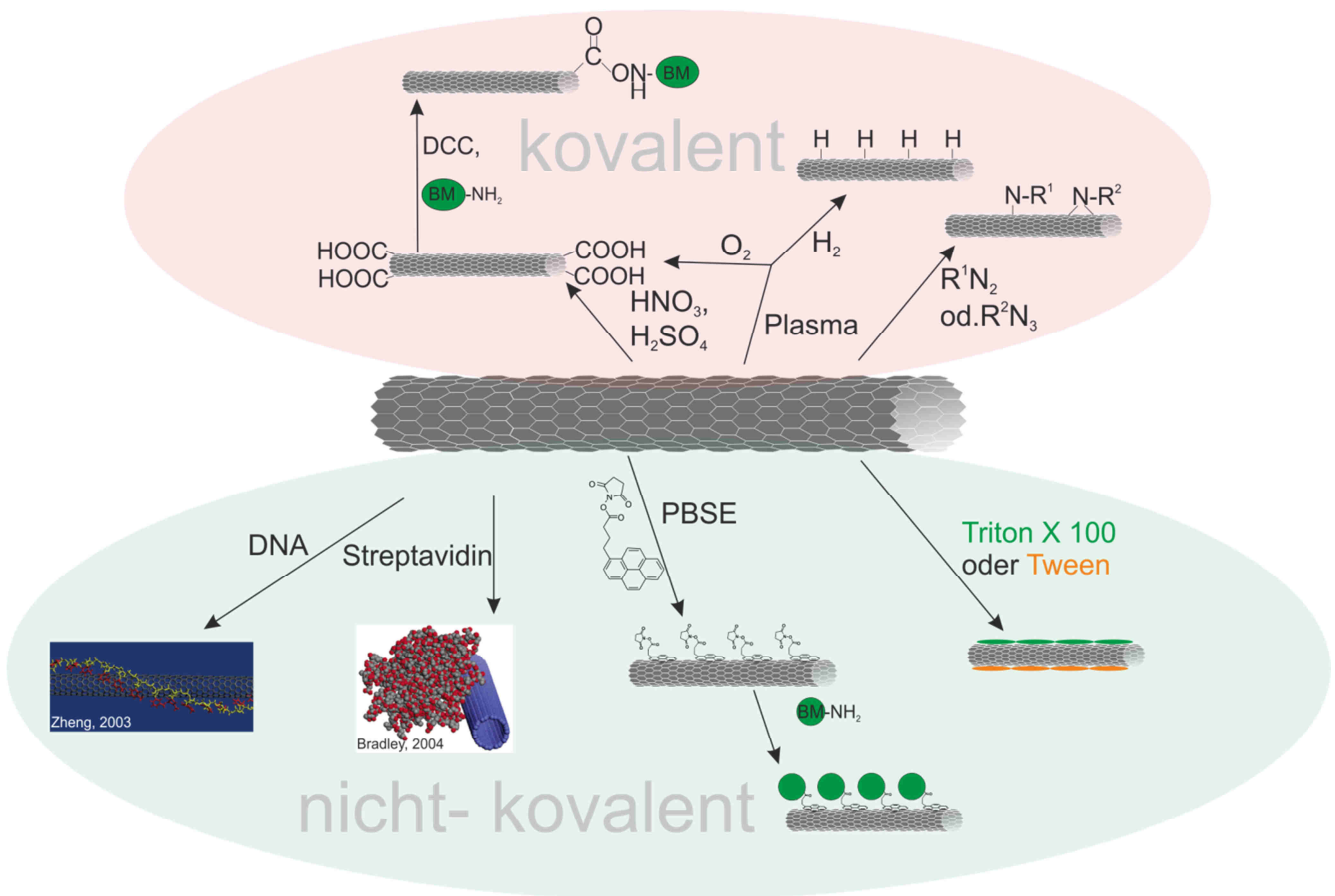


Abb. 17: Übersicht verschiedener Methoden der Modifikation von Kohlenstoffnanoröhren.

Dabei werden bei den kovalenten Modifikationen meist extreme Bedingungen wie saurer pH-Bereich oder hohe Temperaturen <sup>[66]</sup> benötigt. Durch oxidierende Säuren können Carbonsäuregruppen auf den Nanoröhren erzeugt werden, die vorzugsweise an den Enden entstehen. Anbindungen an den graphitischen Teil können mit Nitren-Cycloaddition <sup>[67]</sup> durch Verwendung von reaktiven Azid-Verbindungen <sup>[67]</sup>, durch Arylierung mit Hilfe von Diazoniumverbindungen <sup>[32]</sup> oder durch 1,3-dipolare Cycloadditionen <sup>[68]</sup> erhalten werden. In jedem Fall wird die Struktur der Nanoröhre und damit auch die Eigenschaft (z.B. elektrische Leitfähigkeit) verändert.

Eine andere Methode, um Kohlenstoffnanoröhren zu verändern, bietet die Funktionalisierung über die Gasphase. Je nach Gas können unterschiedliche Funktionalisierungen an den Kohlenstoffnanoröhren durchgeführt werden. Bei der Verwendung von Wasserstoff und unter thermischer Einwirkung <sup>[69]</sup> können die Kohlenstoffnanoröhren von amorphen Anteilen und Katalysatorbestandteilen gereinigt <sup>[70]</sup>, aber auch durch die Bildung von C-H-Gruppen auf der Oberfläche modifiziert werden <sup>[71]</sup>. Wird Sauerstoffplasma <sup>[72]</sup> oder Ozon in Verbindung mit UV-Licht <sup>[73]</sup> verwendet, können wie mit stark oxidierenden Säuren, sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Epoxide und Carbonsäuren eingebaut werden. Durch die Raman-spektroskopie können Rückschlüsse auf den

Funktionalisierungsgrad aus dem Vergleich der  $I_D/I_G$ -Verhältnisse vor und nach der Behandlung mit dem entsprechenden Reagenz gezogen werden. Nimmt das  $I_D/I_G$ -Verhältnis zu, so ist der Anteil an  $sp^3$ -Hybridisierungen, also einer Funktionalisierung, in den Kohlenstoffnanoröhren gestiegen. Neben der Ramanspektroskopie findet die Infrarot-Spektroskopie Verwendung bei der Identifizierung der einzelnen funktionellen Gruppen. In Abb. 18 sind die IR-Spektren von Ozon-funktionalisierten SWNTs bei unterschiedlichen Begasungszeiten von vier bis 98 Minuten bei einem Ozon-Druck von 1 Torr gezeigt. Die Banden im Spektrum sind den jeweiligen funktionellen Gruppen zugeordnet.

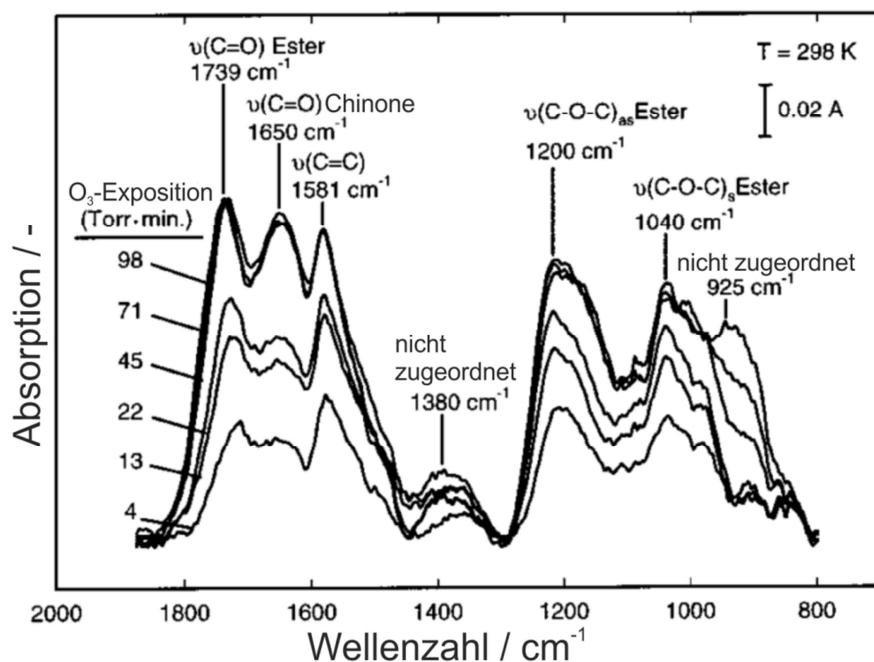


Abb. 18: IR-Spektrum von SWNTs nach einer Ozonbehandlung unter Variation der Begasungszeit von vier bis 98 Min bei einem Ozon-Druck von 1 Torr und bei 298 K. Die signifikant auftretenden IR-Banden sind ihren entsprechenden funktionellen Gruppen zugeordnet (entnommen und modifiziert aus [74]).

Mittels IR-Spektroskopie können so die IR-aktiven Schwingungsmoden der funktionellen Gruppen bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C=O}$ ), bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C=C}$ ) und bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C-O}$ ) zugeordnet werden [74] [75].

Bei nicht-kovalenten Modifikationen wird das Grundgerüst der Nanoröhre nicht verändert. Zudem bedarf es bei den nicht-kovalenten Modifikationen weitaus milderer Bedingungen. Es ist bekannt, dass DNA-Stränge [76] [77] und Proteine wie Streptavidin [78] sich an den Seitenwände von Kohlenstoffnanoröhren anlagern. Die Verwendung von Detergenzien wie Tween- und Triton X-Verbindungen [79] [80] führt zu einer Erhöhung der Löslichkeit der Nanoröhren in wässrigen Medien. Durch die Anlagerung erhalten die Nanoröhren hydrophilen Charakter. Durch eine weitere Verknüpfung mit Carbonyldiimidazol [81] lassen sich die Hydroxylgruppen der Detergenzien aktivieren und mit Molekülen wie mit primären Aminogruppen kovalent verknüpfen. Eine mittlerweile weitverbreitete und einfache Methode ist die Funktionalisierung der Nanoröhren über das Molekül Pyrenbuttersäuresuccinimidylester (PBSE) (Abb. 17). Über den aromatischen Rest interagiert es durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit der graphitischen Schicht der Nanoröhren. Auf der anderen Seite besitzt das Linkermolekül eine aktivierte Carbonsäuregruppe. Diese kann wie Carbonyldiimidazol mit primären Aminogruppen eine kovalente Bindung generieren.

## 7 Ergebnisse & Diskussion

### 7.1 Aufbau und Optimierung einer Anlage zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

Im ersten Schritt der Arbeit sollte eine CVD-Anlage zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren aufgebaut werden. Der Reaktoraufbau sollte einer kleineren Version nachempfunden werden und ist in Abb. 19 dargestellt. Durch die Massendurchflussregler, bezeichnet in Abb. 19 mit „1“ können die benötigten Synthesegase dosiert werden. Nach der Zusammenführung gelangen sie in den Reaktorraum, der aus drei unabhängigen Heizzonen besteht, die per Kontrolleinheit in einem gewissen Zeitintervall bis auf max. 1000 °C erhitzt werden können. Die in Abb. 19 mit „2“ und „3“ bezeichneten Bauelemente stehen für ein gasdurchströmtes Wasserreservoir, sowie einen Wassersensor für die Bestimmung des Wassergehalts im Gesamtgasstrom. Die Bezeichnung „4“ markiert den Reaktor, bestehend aus einem Rohrofen mit eingebautem Reaktionsrohr aus Quarzglas.

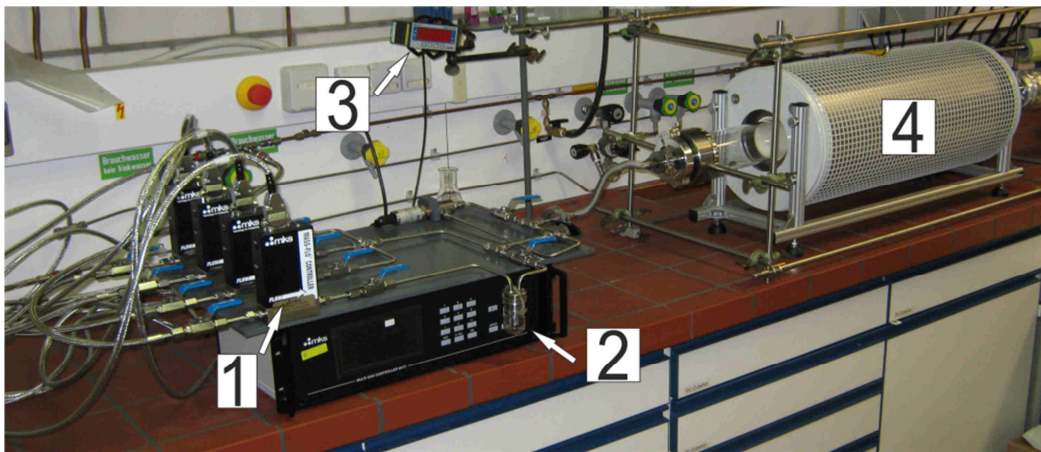


Abb. 19: Hochskalierte Anlage zur chemischen Gasphasenabscheidung zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mit: 1 = Massendurchflussregler für die verwendeten Synthesegase; 2 = Wasserreservoir; 3 = Wassersensor zur Bestimmung des Wassergehalts im Gesamtstrom; 4 = Kombination aus einem Rohrofen mit eingebautem Reaktionsrohr aus Quarz.

Im Nachfolgenden sollen die wichtigen Aspekte der CVD-Methode wie Hauptgasstrom, Wahl der Temperatur und die Probenpositionierung durch geeignete Experimente untersucht und deren Ergebnisse vorgestellt werden.

#### 7.1.1 Hauptgasstrom

Um das Strömungsverhalten in einem Reaktor zu beschreiben, werden in der Regel sogenannte Kennzahlen ermittelt, die keine Einheiten enthalten und damit unabhängig von Geometrie und Abmessungen der Anlagen sind. Ein Beispiel dafür ist die Reynoldszahl ( $Re$ ). Diese gibt mit ihrer Größe die Art des Strömungsprofils an. So sind Werte kleiner 2300 der laminaren und Werte größer 10000 der turbulenten Strömung zuzuordnen. Werte dazwischen sind Übergangszustände zwischen laminar und turbulent. Mit Gleichung 8 lässt sich die Reynoldszahl  $Re$  für das kleinere System und für die neue Anlage bestimmen. Dabei ist  $w$  die Strömungsgeschwindigkeit,  $d$  der Rohrdurchmesser und  $\nu$  die kinematische Viskosität des Mediums, in diesem Fall der verwendeten Gase. Die kinematische Viskosität  $\nu$  ist der Quotient aus der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Dichte  $\rho$ .

$$Re = \frac{4 \cdot w}{\eta \cdot \pi \cdot d}$$

Gleichung 8

Da es sich um einen Gasstrom handelt, der sich aus unterschiedlichen Gaskomponenten zusammensetzt, gilt für die kinematische Viskosität  $\nu$  nach Gleichung 9:

$$\nu = \sum \frac{\eta \cdot \omega}{\varphi}$$

Gleichung 9

Der Anteil des Gasstromes  $\omega$  setzt sich aus dem Quotienten des Gastromes des jeweiligen Gases und des Gesamtgasstromes zusammen.

Bei der Berechnung der Reynoldszahl wird für das kleinere System mit einem Rohrdurchmesser von 30 mm und einem Gesamtstrom von ca. 1130 sccm ein Wert für die Reynoldszahl von 58,9 erhalten. Für die neue CVD-Anlage wurde ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 78 mm gewählt. Demnach wurde der Durchmesser um den Faktor 2,6 erhöht. Der Gesamtstrom wurde dagegen nur auf ca. 2300 sccm gesetzt, demnach um einen Faktor von 2 erhöht. Darin steckte die Fragestellung, ob mit geringeren Gasströmen die gleiche Qualität an Kohlenstoffnanoröhren erreicht werden kann? Hier ergab sich ein Wert von 46,2 für die Reynoldszahl. Damit liegen beide Reaktoren in einem Bereich mit sehr ausgeprägter, laminarer Strömung und sind äquivalent im Bezug auf das Strömungsprofil.

### 7.1.2 Wahl von Temperatur und Positionierung des Substrats

Da es sich bei der Apparatur um einen 3-Zonen-Ofen handelt, wurden zunächst Untersuchungen über das Aufheiz- und Abkühlverhalten der einzelnen Zonen durchgeführt, um eine Aussage über die Temperaturverteilung während der CNT-Synthese treffen zu können. Anhand der Anzeige der Temperaturregler ergaben sich folgende Kurvenverläufe (s. Abb. 20).

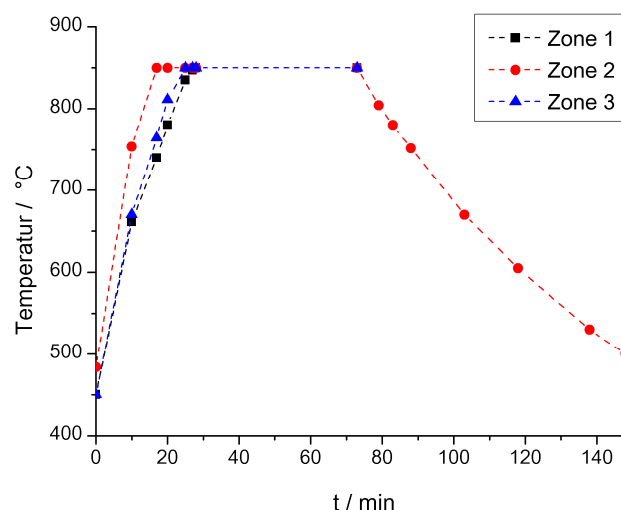


Abb. 20: Aufheizraten der Heizzonen 1-3, sowie den Verlauf der Abkühlphase von Heizzone 2. Es wurde in dem Temperaturbereich von 450 °C – 850 °C der Aufheiz- und Abkühlvorgang dokumentiert. Die Werte wurden den Angaben der Temperaturregler entnommen.



Nach dem Aufrechterhalten einer konstanten Temperatur über einen bestimmten Zeitraum wurde zudem der Verlauf der Abkühlrate für Heizzone 2 dokumentiert und mit in die Aufstellung aufgenommen. Aus dem Kurvenverlauf wird ersichtlich, dass Zone 2 fast in der halben Zeit die Endtemperatur erlangt, während Zone 1 und Zone 3 in der Aufheizphase sind.

Im anschließenden Schritt wurde das Augenmerk auf die tatsächlichen Temperaturen im Reaktor gelegt. Dabei wurden vier Punkte ausgewählt, in der später eventuelle Synthesen durchgeführt werden sollten. Drei der vier Punkte (1, 2 a, 3) lagen dabei direkt auf dem äußeren Quarzrohr auf, der vierte Punkt (2b) wurde mit Hilfe des Innenrohrs und der Quarzplatte auf 3 cm Höhe (s. Abb. 21) gesetzt. Damit sollte die Temperaturverteilung im quasi-freien Raum nachgestellt werden.

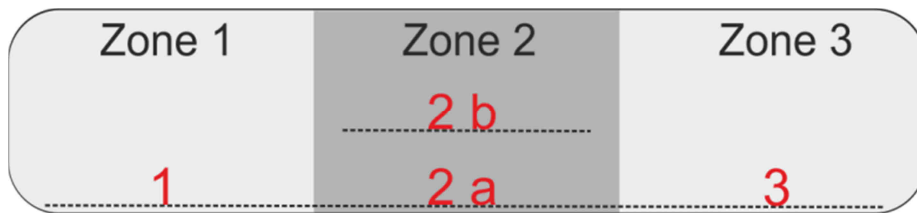


Abb. 21: Schematische Darstellung der gewählten Punkte zur Temperaturmessung im Reaktorraum für die später potenzielle Substratpositionierung.

Anschließend wurde per Temperaturregler eine konstante Temperatur eingestellt und mittels Thermoelement bestimmt. Diese Messungen wurden für 450 °C durchgeführt. Alle drei Zonen wurden gleichzeitig erhitzt, um mögliche Temperaturschwankungen des Systems während der Synthese nachzuempfinden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Erreichte Temperaturen für die vier verschiedenen Messpunkte bei einer vorgegebenen Endtemperatur von 450 °C.

Messpunkt	1	2 a	2 b	3
Temperatur / °C	382	425	419	350

Da sich bereits schon Temperaturunterschiede bei 450 °C zeigten, wurden im Anschluss Messungen unternommen, in denen sich auf den Messpunkt 2 b fokussiert wurde. Dabei wurde der Startpunkt bei 450 °C gesetzt und konstant auf 750 °C hochgeheizt. Die tatsächliche Temperatur wurde in regelmäßigen Abständen notiert (s. Abb. 22 a). Dabei verläuft die eingestellte Heizrate zur tatsächlichen Temperatur nicht linear. Aufgrund des nicht-linearen Anstiegs wurde die Heizleistung konstant gehalten, bis auch die Temperaturmessungen einen konstanten Wert ergaben. Diese Messung wurde für 750 ° und 850 °C durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass der Temperaturübertrag auch nach einer Zeit von 10-15 min nicht vollständig und die gewünschte Endtemperatur nicht erreicht werden konnte. Am Messpunkt 2 b verblieb eine Diskrepanz von ca. 40 °C (s. Abb. 22 b).

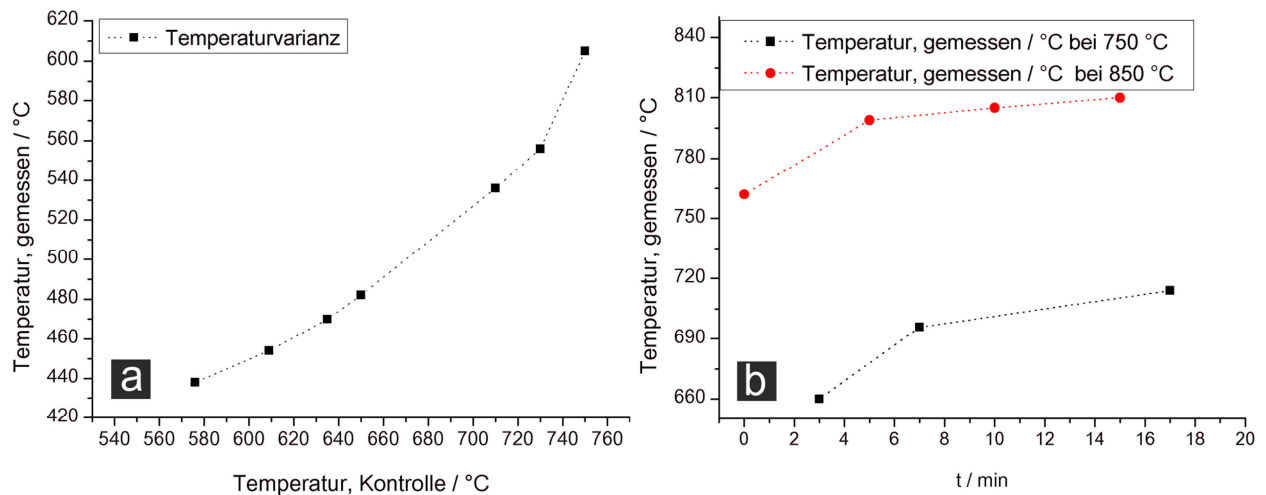


Abb. 22: Temperaturprofile vom Messpunkt 2 b. a) Auftragung der tatsächlichen Temperatur gegen die Temperatur des Temperaturreglers, b) Ermittlung der tatsächlichen Temperatur für 750 °C und 850 °C.

Wie in Abb. 21 schon schematisch dargestellt wurde, besteht die Möglichkeit die Probe an verschiedenen Stellen im Reaktor zu platzieren. Der Reaktor ist mit einem Quarzrohr ausgekleidet, um einen Luftausschluss während der Synthese zu gewährleisten. Damit die Proben in dem Ofen flexibel positioniert werden können, wird ein Einsatz, bestehend aus einem kleineren Quarzrohr und einer darin angepassten Quarzplatte, verwendet (s. Abb. 23 a).

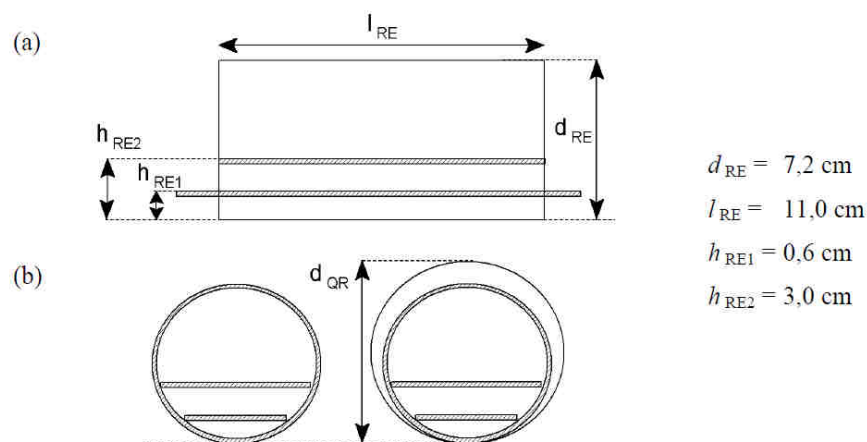


Abb. 23: Aufbau und Abmessungen des verwendeten Innenaufbaus: (a) Querschnitt des Innenrohr mit zwei verschiedenen Quarzplatten und der resultierenden Höhe  $h_{RE1}$  und  $h_{RE2}$ , (b) Frontansicht des Innenrohr ohne und mit Quarzrohr des Röhrenofens, wobei  $d_{QR}$  den Durchmesser des Quarzrohres von 7,8 cm bezeichnet <sup>[82]</sup>.

Je nach Breite der Quarzplatte kommt diese höher oder tiefer im Innenrohr zum Aufliegen und es kann die Höhe der Probenposition zu einem gewissen Grad variiert werden. Die Konstruktion wird in das Quarzrohr mit dem größeren Durchmesser eingesetzt (s. Abb. 23 b), mit der Probe beladen und dann an die gewünschte Position im Reaktor verschoben.

Zur Bestimmung der optimalen Probenposition im Reaktor wurden zunächst die Gasströme konstant gehalten und nur die Position der Substrate verändert. Die gleichgroßen Probenstücke wurden pro Experiment schrittweise verschoben und anschließend die Höhen der gewachsenen Kohlenstoffnanoröhren ermittelt. Die Profiluntersuchungen wurden für zwei Höhen ( $h_{RE1}$  und  $h_{RE2}$ )



und für 800 °C und 850 °C ermittelt. Die Syntheszeit betrug jeweils 20 min. Abb. 24 stellt die Ergebnisse graphisch dar.

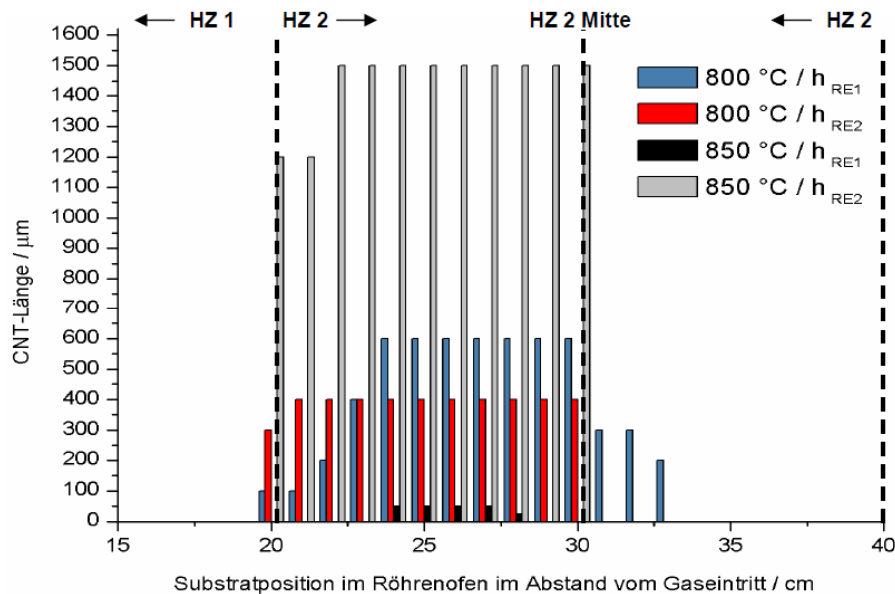


Abb. 24: Ergebnisse des Höhenprofils aus den Wachstumsuntersuchungen von Kohlenstoffnanoröhren für unterschiedliche Positionierungen im Reaktor. Die Reaktionen wurden bei den Temperaturen 800 °C und 850 °C, sowie bei zwei Höhen ( $h_{RE1}$  und  $h_{RE2}$ ) in einer 20 minütigen Synthese durchgeführt. Dabei wird maximales Wachstum mit der optimalen Substratpositionierung gleichgesetzt <sup>[82]</sup>.

Dabei konnte ein maximales Wachstum von ca. 1500 µm in 20 min für 850 °C und die Höhe  $h_{RE2}$  mit 3 cm erreicht werden. Für zukünftige Synthesen wurde diese Probenposition sowie eine Temperatur von 850 °C innerhalb des Bereichs mit der maximalen Ausbeute an Länge innerhalb der 20 Minuten Syntheszeit ausgewählt.

Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte erfolgte über die Raman-Spektroskopie (s. Abb. 25). Durch den ermittelten  $I_D/I_G$ -Wert konnte eine erste Aussage über die Qualität der Röhren und ihren eventuellen Verunreinigungen gemacht werden. Dabei wurden Proben mit maximal erreichter Wachstumshöhe untersucht.

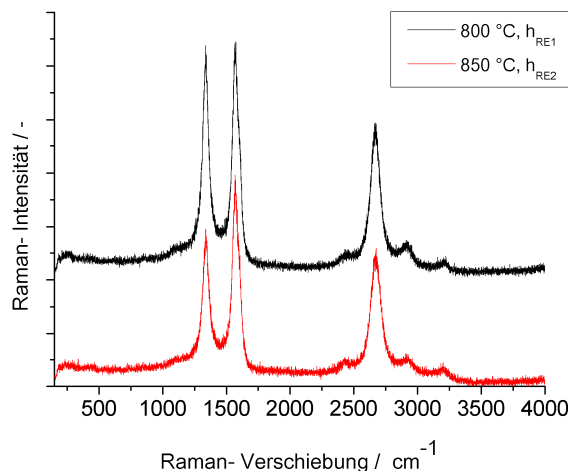


Abb. 25: Ramanspektren von zwei Proben aus den Höhenprofilexperimenten zur Ermittlung der optimalen Substratposition. Schwarz: Probe bei einer Synthesetemperatur von 800 °C und mit der Probenhöhe  $h_{RE1}$  von 0,6 cm. Das  $I_D/I_G$ -Verhältnis liegt bei 0,98. Rot: Probe bei einer Synthesetemperatur von 850 °C und mit der Probenhöhe  $h_{RE2}$  von 3 cm. Das  $I_D/I_G$ -Verhältnis liegt bei 0,73. Die Proben wurden bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm untersucht.

Es zeigt eindeutig, dass die Wahl der Synthesetemperatur von 850 °C Kohlenstoffnanoröhren höherer Qualität mit einem  $I_D/I_G$ -Verhältnis von 0,73 liefert. Aufgrund der höheren Qualität bei 850 °C wird diese Synthesetemperatur festgelegt und die zusätzlichen Parameter wie Wassergehalt und Strömungsgeschwindigkeit, die im Nachfolgenden vorgestellt werden für die Temperatur von 850 °C optimiert.

### 7.1.3 Variation des Wassergehalts in der CVD-Synthese

Da es sich bei dem System um die wasserunterstützte Gasphasenabscheidung zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren handelt, musste im nächsten Schritt der Effekt des Wassers untersucht werden. In der kleiner dimensionierten Anlage wurde ein Wasserwert von 210 ppm verwendet. Auf der Grundlage dieses Werts wurden Parameter ab 210 ppm untersucht. Bereits ab einer Zugabe von 210 ppm Wasser war es möglich Nanoröhren zu erhalten. Das Wachstum konnte bis zu einer Dosierung im Bereich von 1100 ppm aufrechterhalten werden. Bei der Verdopplung des Anfangswasserwerts auf ca. 420 ppm wurde ein Optimum an guter Qualität von Nanoröhren gefunden, wie durch TEM-Untersuchungen und thermogravimetrischen Analysen (s. Abb. 26) gezeigt wurde. Hauptsächlich liegen zweiwandige Kohlenstoffnanoröhren mit einer zu vernachlässigbaren Belegung an amorphen Kohlenstoff vor. Demzufolge wurde mit der Einstellung des Wassergehalts der letzte Parameterwert für eine Synthese von Kohlenstoffnanoröhren in guter Qualität bestimmt.

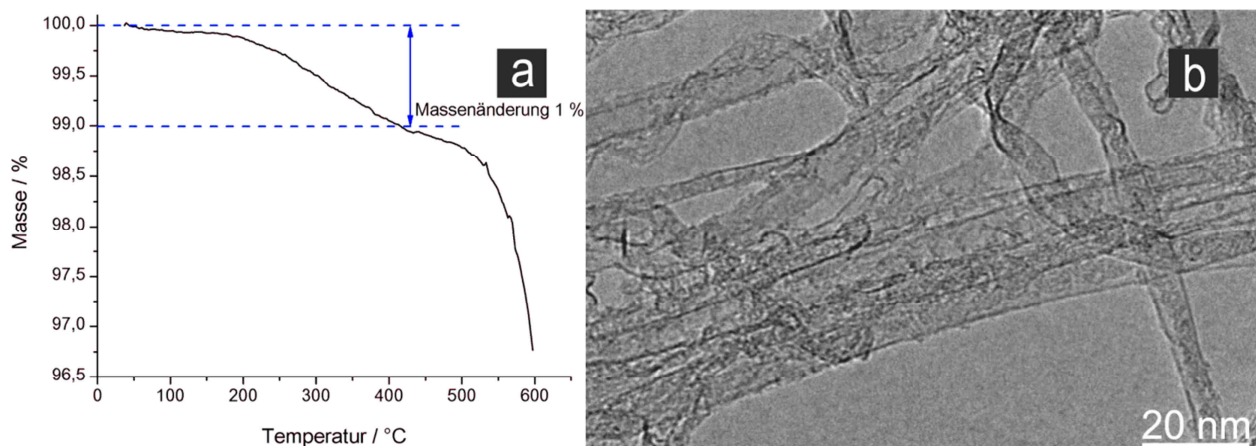


Abb. 26: Qualitätskontrolle der synthetisierten Kohlenstoffnanoröhren bei einem Wassergehalt von 420 ppm durch a) Die thermogravimetrische Analyse zeigt einen geringen Gehalt an amorphen Anteilen von ca. 1 % Massenanteil. b) Transmissionselektronische Aufnahme von Kohlenstoffnanoröhren zur Ermittlung des optimalen Wassergehalts in der Synthese.

Nach der Optimierung der eben behandelten Parameter war es nun durch den großen Reaktordurchmesser möglich Substratgrößen bis zu 4 x 4 cm zu verwenden und Probenmengen von 14-17 mg zu erhalten (s. Abb. 27). Dadurch ist es möglich mit der neukonzipierten Anlage im Vergleich zur bisher verwendeten Anlage mit einem 30 mm-Reaktor die Substratfläche um den Faktor 16 zu erhöhen.

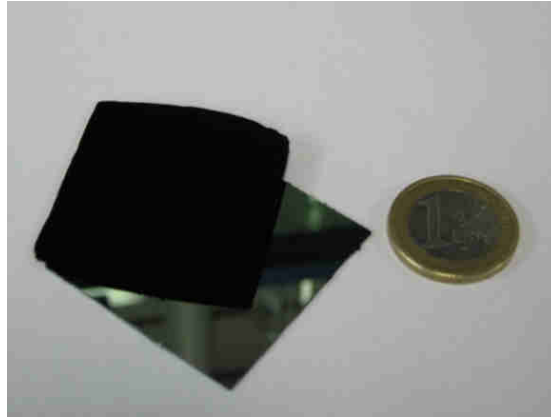


Abb. 27: Fotografische Darstellung eines Kohlenstoffnanoröhrenteppichs (schwarz) in der typischen Größe von 4 cm x 4 cm nach dem Ablösen vom Substrat. Daneben liegt eine 1 Euro-Münze mit einer Dicke von 2,3 mm und einem Durchmesser von 23,25 mm.

Abb. 28 fasst die Ergebnisse der verschiedenen Charakterisierungsmethoden der gezeigten Probe aus Abb. 27 zusammen.

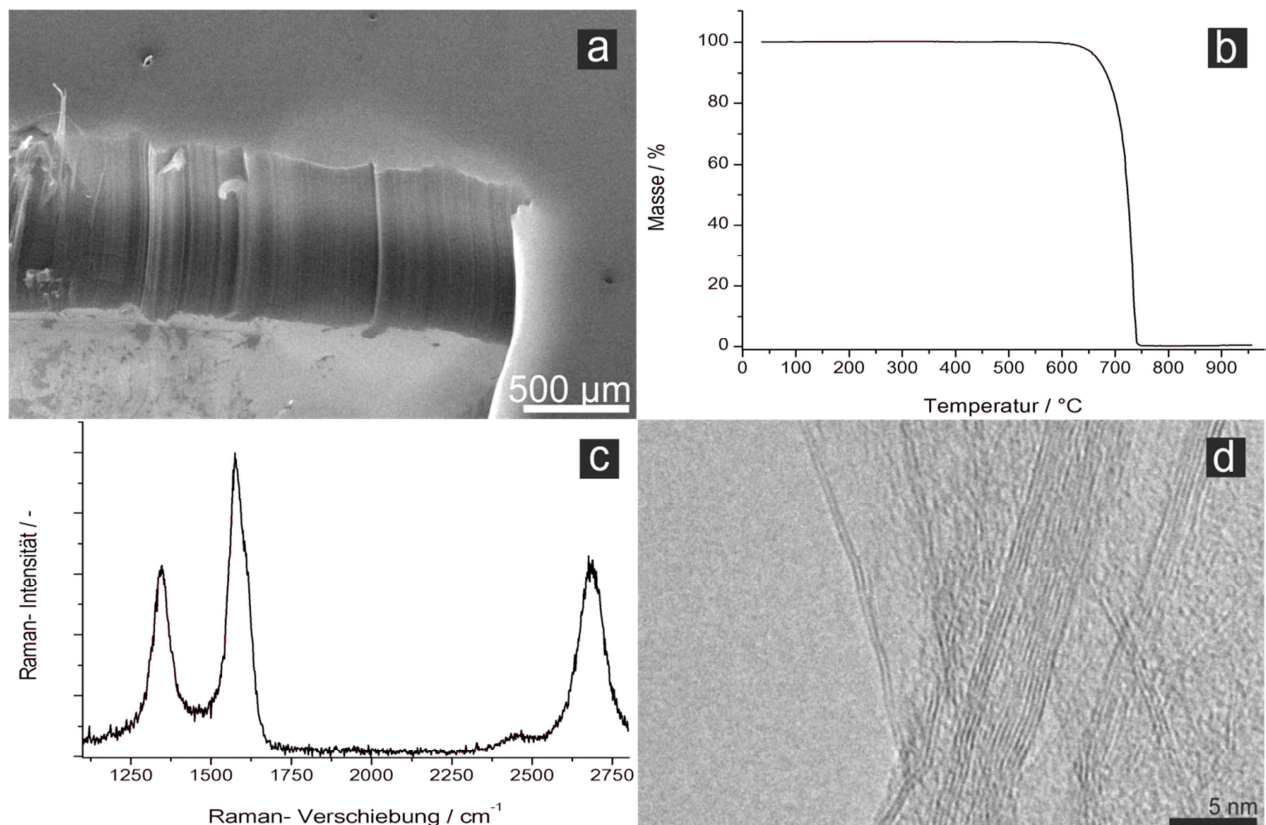


Abb. 28: Aufstellung der Ergebnisse aus den unterschiedlichen Methoden, die zur Charakterisierung der Kohlenstoffnanoröhren geeignet sind. (a) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, (b) thermogravimetrische Analyse, (c) ramanspektroskopische Messung, (d) transmissionselektronische Aufnahme von Kohlenstoffnanoröhren.

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt, dass Höhen von 1 mm in 20 min mit einer vertikalen Anordnung der Nanoröhren erreicht werden können. Die Analyse der Thermogravimetrie ergibt keine Massenänderungen unterhalb von 600 °C. Der zu bestimmende Massenverlust liegt nur bei 0,1 Massenprozent und ist zu vernachlässigen. Die Ergebnisse aus der Ramanspektroskopie ergeben

ein  $I_D/I_G$ -Verhältnis von 0,63-0,69 und sind mit den dreiwandigen Nanoröhren von *Baliyan et al* <sup>[83]</sup> ( $I_D/I_G$ -Verhältnis von 0,63) vergleichbar. Die Transmissionselektronenmikroskopie zeigt, dass zwei-bis sechswandige Nanoröhren in guter Qualität vorliegen, die keine Ablagerungen auf den CNT-Wänden aufweisen (s. Abb. 28 d).

#### 7.1.4 Profilexperimente durch unterschiedliche Orientierung der Katalysatoroberfläche

Nach der erfolgreichen Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mit Ausbeuten an angeordneten Nanoröhren im Bereich von 14-17 mg auf einem Substrat von 16 cm<sup>2</sup> sollte untersucht werden, ob die Ausbeuten durch noch effektiveres Nutzen des Reaktorraums erhöht werden könnte. Für die Überprüfung dieser Fragestellung werden vier Ansätze diskutiert. In jedem dieser Ansätze soll durch je eine ausgewählte Ausrichtung (s. Abb. 29) des Substrats, auf dem sich der Katalysator befindet, die Auswirkung auf das Wachstum der Nanoröhren untersucht werden. Für jede dieser Ausrichtungen soll geklärt werden, ob es in dieser Ausrichtung noch möglich ist, Kohlenstoffnanoröhren in ausreichenden Mengen und Qualität zu erhalten. Dabei wird lediglich der Winkel des Substrats mit der Katalysator zur Reaktorauflagefläche neu ausgerichtet. Mit 0 ° (Abb. 29 a) ist die Grundeinstellung gegeben. Mit 180 ° (Abb. 29 b) wendet sich die Katalysatoroberfläche der Arbeitsbodenfläche zu. Damit soll geklärt werden, ob die Nanoröhren auch nach unten wachsen können oder ob es die Morphologie des Katalysators so weit beeinflusst, dass kein oder ein vermindertes Wachstum stattfindet. Abb. 29 c mit 90 ° und Abb. 29 d mit 315 ° zeigen zwei weitere Extremfälle. Weitere Ausrichtungen wurden nicht untersucht.

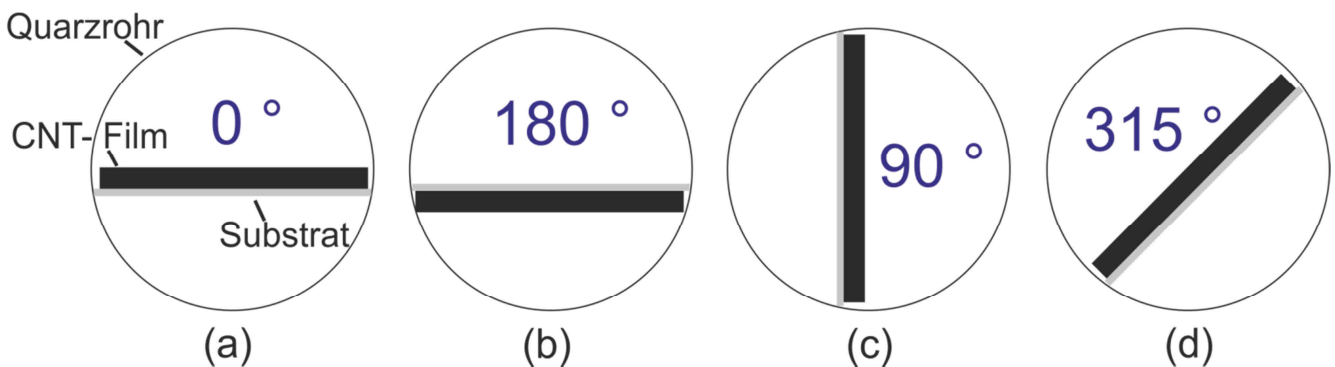


Abb. 29: Darstellung der vier untersuchten Ausrichtungen der Katalysatoroberfläche im Reaktor: a) 0 °, b) 180 °, c) 90 °, d) 315 °. 0 ° beschreibt die üblicherweise verwendete Ausrichtung. Die weiteren Fälle sind dazu winkelabhängig ins Verhältnis gesetzt.

Für die experimentellen Untersuchungen sind die Fälle (b)-(d) interessant. (a) spiegelt den Vergleich zu der herkömmlichen Syntheseroute wieder. Die Ergebnisse der CNT-Untersuchungen durch Ramanspektroskopie und Thermogravimetrie sind in Abb. 30 zusammen gefasst.

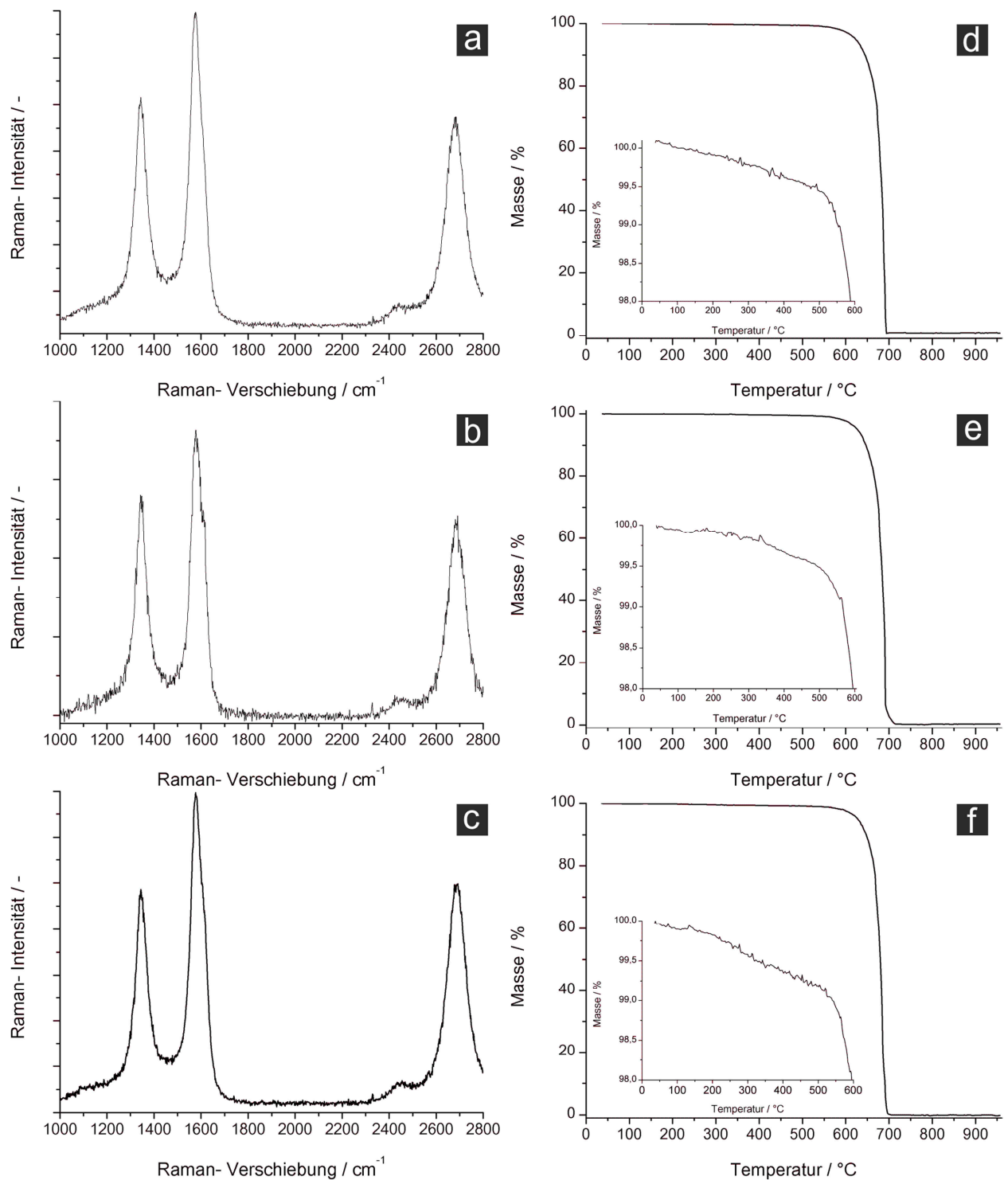


Abb. 30: Charakterisierung der Profilexperimente für 180 °, 90 ° und 315 ° mittels Ramanspektroskopie bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm (a, b, c) und Thermogravimetrie (d, e, f). Thermogravimetrische Ergebnisse, liefern amorphe Anteile unter 1 %. Die  $I_D/I_G$ -Verhältnisse aus der Ramanspektroskopie betragen für 180 ° auf 0,73, für 90 ° auf 0,72 und für 315 ° auf 0,71.

Alle thermogravimetrische Analysen liefern einen amorphen Anteil unter einem Massenprozent. Die  $I_D/I_G$ -Verhältnisse aus der Ramanspektroskopie belaufen sich für 180 ° auf  $I_D/I_G = 0,73$ , für 90 ° auf  $I_D/I_G = 0,72$  und für 315 ° auf  $I_D/I_G = 0,71$ . Damit sind alle drei Experimente mit unterschiedlicher Katalysatororientierung zur Arbeitsfläche gleichwertig einzustufen, da sie eine gleichbleibende Qualität

untereinander aufweisen. Auch ist der Unterschied zur 0 °-Orientierung mit einem  $I_D/I_G$  -Wert von 0,63-0,69 nicht signifikant.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse sollte im folgenden Experiment die gleichbleibende Qualität bei unterschiedlicher Orientierung der Katalysatoroberfläche ausgenutzt werden. Indem ein Doppelexperiment mit zwei Substratorientierungen, in diesem Fall 0 ° und 180 ° (s. Abb. 31, linker Abschnitt) durchgeführt wird, soll durch die Doppelbelegung des Reaktors mit zwei Substraten bei gleichbleibender Syntheszeit im Idealfall die doppelte Menge an Kohlenstoffnanoröhren hergestellt werden.

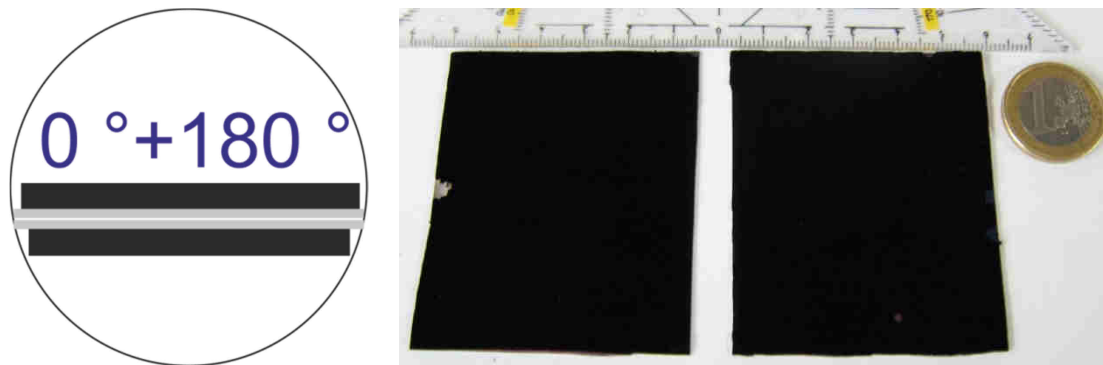


Abb. 31: Erhöhung der Ausbeute an Kohlenstoffnanoröhren in einem einzigen Syntheseschritt durch ein Doppelexperiment, in dem mehr Substratoberfläche zur Verfügung steht. Links: Schematischer Aufbau des Experiments. Höhere Ausnutzung des Reaktorraumes durch die gleichzeitige Katalysatororientierung in 0 ° -und 180 ° -Ausrichtung. Rechts: Fotografische Darstellung der beiden mit Kohlenstoffnanoröhren bewachsenen Substrate mit den Maßen 5,5 cm x 6,5 cm. Das links bewachsende Substrat ist die Probe mit der 0°-Orientierung. Bei der rechten Probe handelt es sich um das Ergebnis aus der 180 °-Orientierung.

Für das Experiment wurden zwei rechteckige Silizium/Siliziumdioxid-Substrate mit den Abmessungen 5,5 cm x 6,5 cm verwendet. Beiden Stücke wurden übereinander im verwendeten Innenrohr des Ofens platziert, wie in Abb. 31 (linker Abschnitt) dargestellt ist. Die Katalysatoroberfläche des oberen Substrats war in 0 °-Orientierung, die Katalysatoroberfläche des unteren Substrats in 180 °-Orientierung ausgerichtet. Nach einer Synthese von 20 min ergab sich für die 0 °-Orientierung eine Ausbeute von 34,9 mg ( $0,976 \text{ mg/cm}^2$ ) und für die 180 °-Orientierung 47,4 mg ( $1,325 \text{ mg/cm}^2$ ). Dadurch wurde es ermöglicht auf einer Gesamtfläche von  $71,5 \text{ cm}^2$  eine Masse von 82,3 mg ( $1,15 \text{ mg/cm}^2$ ) zu erhalten. Spätere Experimente dieser Art zeigten Gesamtmassen von ca. 50 mg, wobei bei diesen Experimenten die Metalle durch andere Beschichtungstechniken aufgebracht wurden. Während die höheren Massen durch Bedampfung mittels Elektronenstrahlverdampfung erreicht werden konnten, lieferten thermische Beschichtungen in Kombination mit Sputtertechniken geringere Ausbeuten. Aber in jedem Fall konnte eine Erhöhung der Ausbeute um mindestens den „Faktor 4“ erreicht werden. Damit war eine Syntheseroute gefunden, die es in kürzerer Zeit erlaubte größere Mengen an Kohlenstoffnanoröhren zur Verfügung zu stellen.

Um die nun erhaltenen Probenmengen bezüglich ihrer Reinheit und Qualität zu untersuchen, wurde die Charakterisierung durch die Ramanspektroskopie der größeren erhaltenen Produktmengen etwas modifiziert. Es wurden jeweils von jedem Substrat an vier Stellen Proben entnommen. Jede Probenentnahme wurde an drei Stellen vermessen und aus den Werten der  $I_D/I_G$ -Verhältnisse ein



Mittelwert gebildet. Für die Thermogravimetrie wurden die Nanoröhren von ihrem jeweiligen Substrat entfernt, separiert vermischt und eine Probe für die Analyse entnommen. In Abb. 32 sind die Ergebnisse der Charakterisierungsmethoden graphisch zusammengefasst. Jedes Ramanspektrum repräsentiert die vier gemessenen Punkten pro Probe.

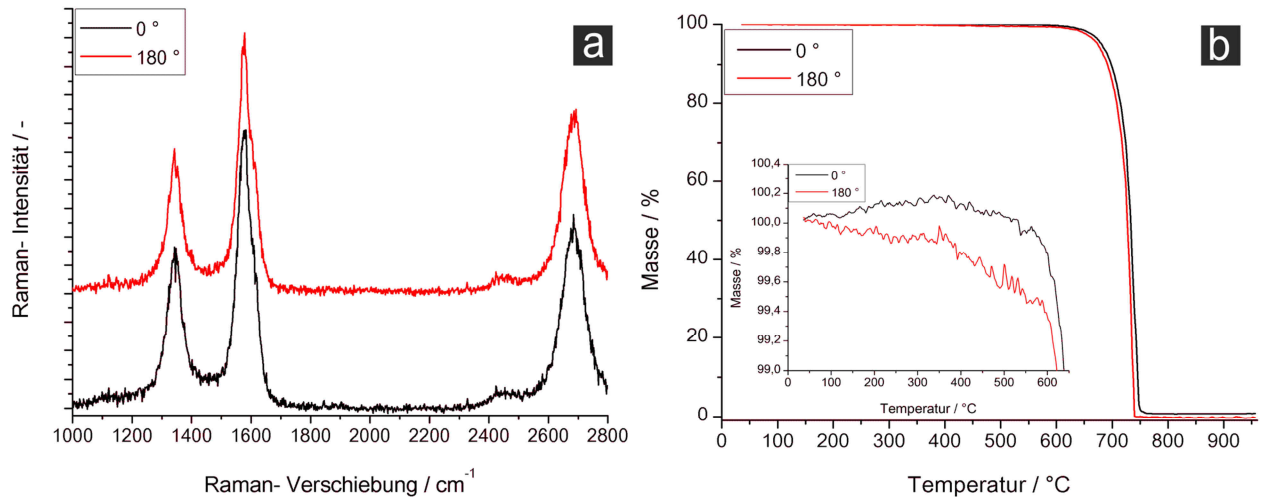


Abb. 32: Charakterisierung der Profilexperimente für 0 ° und 180 ° mittels Ramanspektroskopie bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm (links) und Thermogravimetrie (rechts). Thermogravimetrische Ergebnisse liefern amorphe Anteile weit unter 1 %, die zu vernachlässigen sind. Die gemittelten  $I_D/I_G$ -Verhältnisse aus der Ramanspektroskopie belaufen sich für 0 ° auf 0,57 und für 180 ° auf 0,56.

Für die Probe mit der 0 °-Orientierung wurde ein  $I_D/I_G$ -Verhältnis von 0,57 ermittelt. Für die Orientierung mit 180 ° ergab es einen Wert von 0,56. Abb. 32 zeigt die Ramanspektren für beide Proben sowie die thermogravimetrischen Untersuchungsergebnisse. Zusätzlich zu den beiden Messmethoden wurde noch die spezifische Oberfläche beider Proben bestimmt, um einen zusätzlichen Vergleich mit Proben aus dem 30 mm-Reaktor zu erhalten. Die spezifischen Oberflächen beider Proben konnten für 0 ° zu  $331,71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und für 180 ° zu  $367,79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  bestimmt werden, was sich mit dem Wert von  $344 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  aus dem 30 mm-Reaktor <sup>[6]</sup> deckt. Die Auswertung der thermogravimetrischen Analyse unterstützt die Ergebnisse aus der Ramanspektroskopie. Lediglich unter einem Massenprozent von amorphen Anteilen ist in den beiden Proben nachweisbar.

### 7.1.5 Optimierung der Parameter für strukturierte Anordnungen auf großen Flächen

Wie bereits in 5.1 und 5.2 vorgestellt wurde, gibt es unterschiedliche Methoden ein ortsselektives Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren zu gewährleisten. Hier sollen nun große Flächen bis zu  $16 \text{ cm}^2$  homogen bewachsen werden. Als erstes soll der Fokus auf die Strukturierung mit Hilfe der Schattenmaskentechnik gerichtet werden. Davon ausgehend sollen dann mit Hilfe der Lift-off Technik weitere Strukturen hergestellt werden.

Im ersten Schritt wurde mit Strukturen mit Dimensionen im Millimeterbereich gearbeitet. Wie in Abb. 33 gezeigt konnten definierte Strukturen auf diesen großen Flächen hergestellt werden.

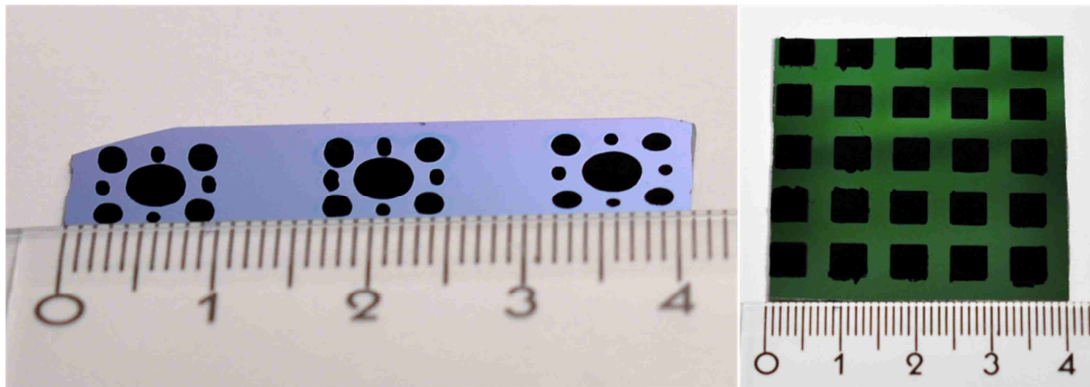


Abb. 33: Fotografische Darstellung zweier strukturierter Proben mit unterschiedlichen Mustern im. Die Strukturierung ist dabei auf einer Fläche bis zu 16 cm<sup>2</sup> möglich. Die Skalenangabe ist in Zentimetern.

Abb. 34 zeigt Beispiele für den Einsatz der Schattenmaskentechnik für kleiner dimensionierte Strukturen. So konnten die Strukturen aus a)-d) auf einer Fläche bis zu 16 cm<sup>2</sup> hergestellt werden. Dabei stellt Abb. 34 d) die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der linken fotografischen Aufnahme von Abb. 33 dar.

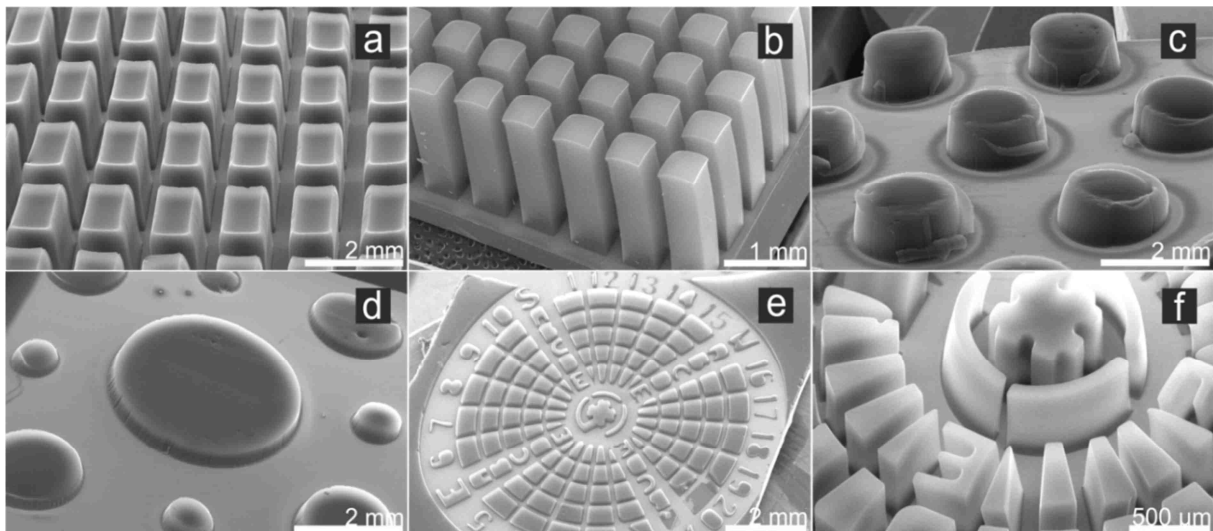


Abb. 34: Übersicht einiger rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen von strukturierten Proben. a) bis d) konnten großflächig synthetisiert werden. e) und f) zeigen den gleichen Strukturtyp bei unterschiedlichen Syntheseparametern und in verschiedener Vergrößerung.

Während die Strukturen aus Abb. 34 a-d) sehr regelmäßige Einheiten besitzen, zeigen die Ausschnitte aus Abb. 34 e) und f) eine weitaus komplexere Struktur (Schattenmaske s. Abb. 35), die durch Variation von Ziffern, Buchstaben und Blöcken unterschiedlicher Form ganz neue Anforderungen stellt.



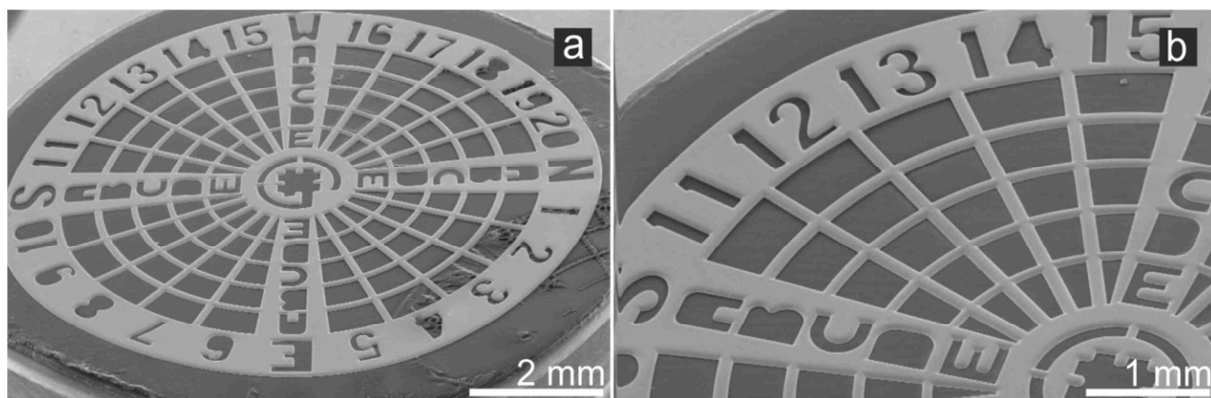


Abb. 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Schattenmaske zur Optimierung der Gasparameter. Die Maske enthält Muster von Ziffern, Buchstaben und Blöcke mit verschiedenen Abmessungen. Die Maske beträgt im Durchmesser 10 mm und in der Dicke 50  $\mu\text{m}$ .

Um diese Strukturen in definierter Form zu erhalten, muss eine Optimierung der Parameter erfolgen. In diesem Fall wurde nur der Gasstrom variiert. Alle anderen Größen des Systems wie Temperatur und Syntheszeit wurden konstant gehalten. Es geht aber nicht nur um die Zusammensetzung des Gasstroms, die durch das Verhältnis der Gase bestimmt wird, sondern auch um den Gesamtgasfluss. Dabei wird der Gasstrom in gewissen Verhältnissen reduziert und der Effekt auf das Wachstum untersucht. Die Struktur aus Abb. 34 e) und f) eignet sich dahingehend sehr, weil Blöcke mit unterschiedlicher Form, sowie Ziffern und Buchstaben enthalten sind. Durch die kreisrunde Anordnung kann so auch das Anströmverhalten der Strukturen aus verschiedenen Richtungen untersucht werden.

Nach der üblichen Beschichtung wurden die Proben im Reaktor unterschiedlichen Durchflussmengen ausgesetzt. Als Vergleich wurde eine Probe verwendet, die unter den üblichen Reaktionsbedingungen hergestellt wurde. Die anderen Proben wurden unter Reduzierung des Gesamtgasstroms um 1/8, 2/8 und 2/3 hergestellt. In dem der Durchfluss sukzessive heruntergesetzt wurde, sollte die Verweilzeit der Gase über den Katalysatorflächen erhöht und die Auswirkungen untersucht werden. Die Qualität der Proben wurde ramanspektroskopisch untersucht. In Tabelle 2 sind die jeweiligen Gaszusammensetzungen und die ermittelten  $I_D/I_G$ -Werten zusammengefasst.

Tabelle 2: Ramanspektroskopische Untersuchungen der Proben bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm, die durch die unterschiedliche Reduzierung des Gesamtgasstroms hergestellt wurden. Es sind die Mittelwerte der  $I_D/I_G$ -Werte aus zwei Messpunkten für die jeweilige Gaszusammensetzung angegeben.

Probe	Reduzierung des Gasstroms um	Ethylen / sccm	Wasserstoff / sccm	Argon / sccm	$I_D/I_G$ -Wert
1	0	200	800	1200	0,92
2	1/8	175	700	1050	0,61
3	2/8	150	600	900	0,72
4	2/3	67	267	400	-

Zusätzlich wurden Höhe und gleichmäßiges Wachstum einzelner Musterabschnitte untersucht. Die Übersichtsaufnahmen aus dem Rasterelektronenmikroskop (s. Abb. 36) zeigen, dass die unterschiedlich gewählten Gasströme deutliche Effekte auf das Wachstum der Strukturen aufweisen.

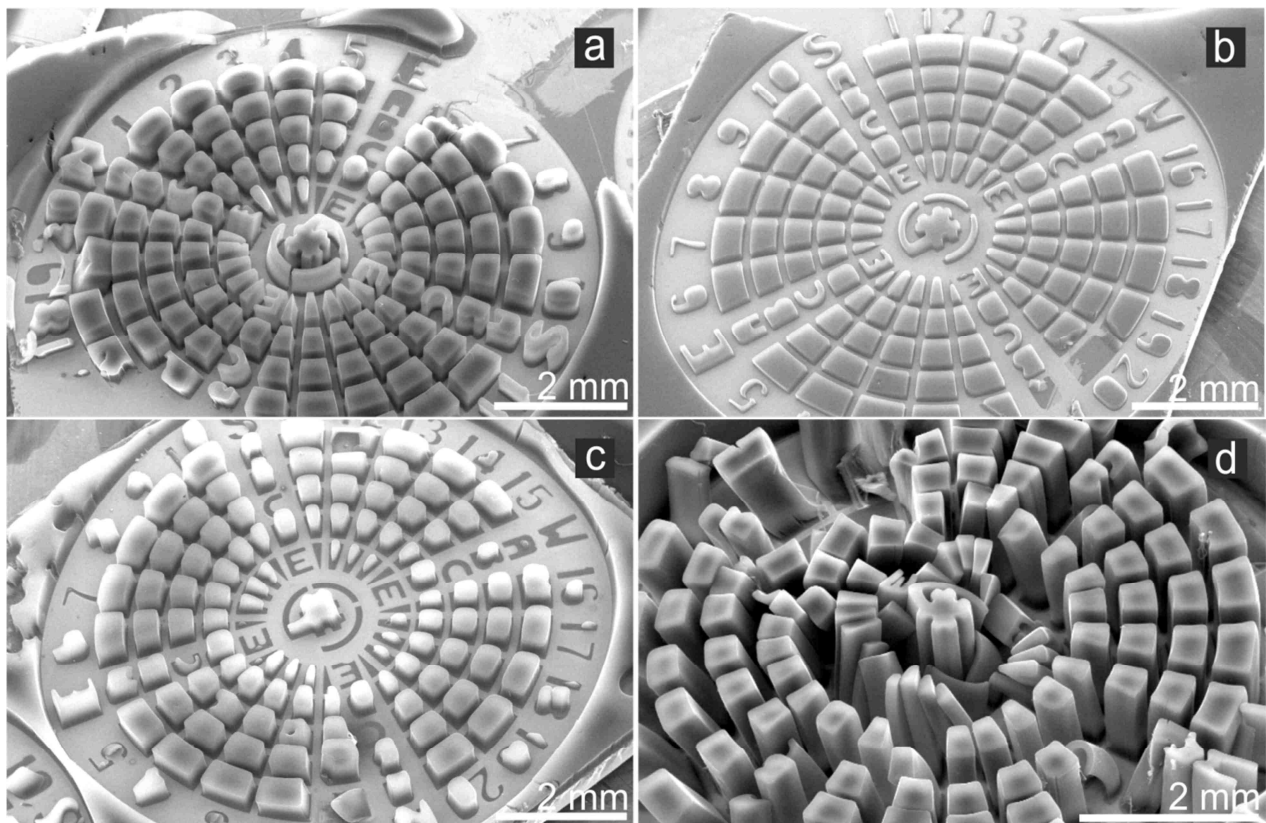


Abb. 36: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahmen der resultierenden Strukturen bei der Variation des Gesamtgasstromes. a) keine Reduzierung des Gasstroms, b) um  $1/8$  reduzierter Gasstrom, c) um  $2/8$  reduzierter Gasstrom, d) um  $2/3$  reduzierter Gasstrom.

Bei dem unveränderten Gasstrom ist das Wachstum gleichmäßig ausgeprägt und fast vollständig über die ganze Fläche erhalten (s. Abb. 36 a). Dagegen ist bei der Reduzierung des Gasstroms um  $1/8$  die Struktur über die ganze Fläche gleichmäßig, wenn auch hier das Höhenwachstum deutlich abgenommen hat (Abb. 36 b). Die Reduzierung des Gesamtgasstroms um  $2/8$  sorgt für eine deutliche Inhomogenität der Struktur über die Fläche. Es werden manche Abschnitte nicht oder nicht vollständig ausgebildet (Abb. 36 c). Die Reduzierung um  $2/3$  resultiert in einem extremen Wachstum der Strukturen, wodurch die Strukturen mechanisch instabil werden und die vertikale Ausrichtung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann (Abb. 36 d). In Abb. 37 sind vergrößerte rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der resultierenden Strukturen aus Abb. 36 dargestellt.

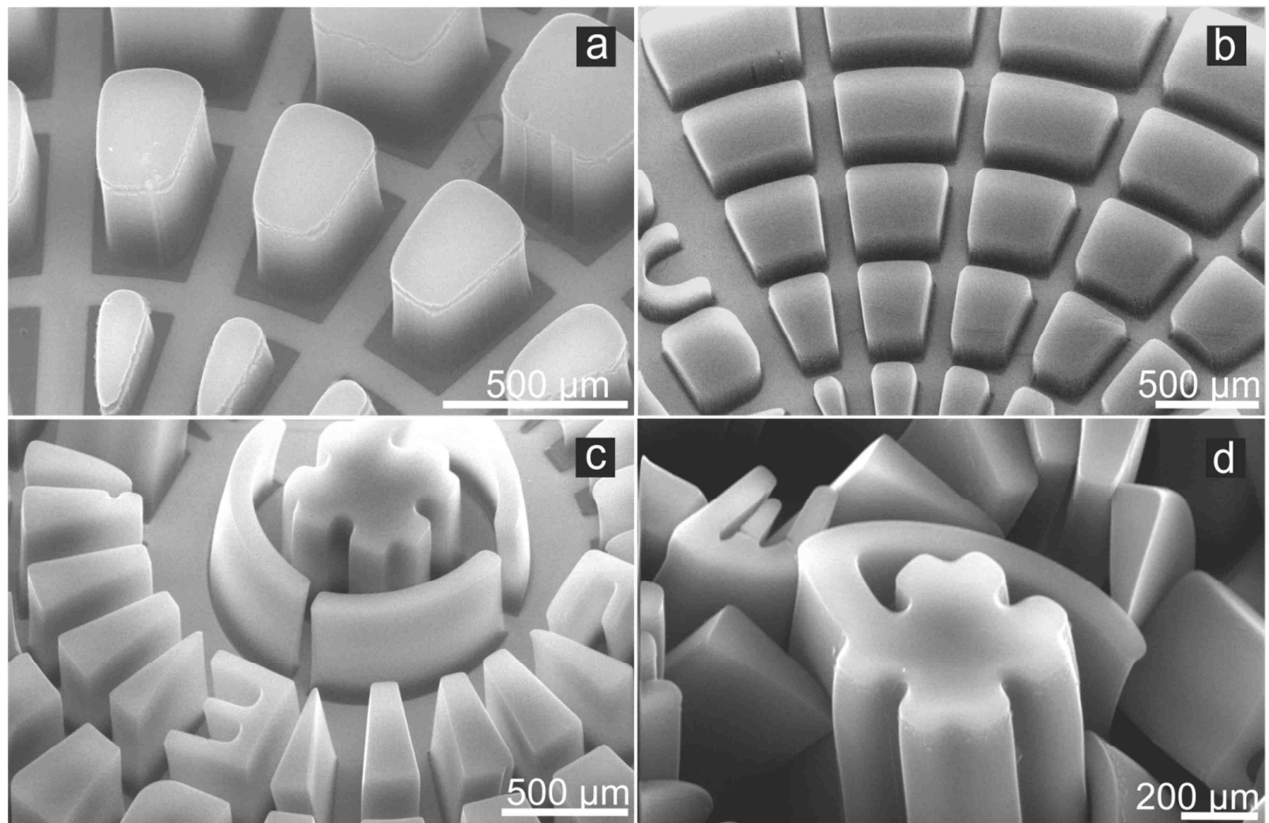


Abb. 37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der resultierenden Strukturen bei der Variation des Gesamtgasstromes. Die Abbildung zeigt vergrößerte Abschnitte aus der Abb. 36. a) keine Reduzierung des Gasstroms, b) um 1/8 reduzierter Gasstrom, c) um 2/8 reduzierter Gasstrom, d) um 2/3 reduzierter Gasstrom.

Dabei kann festgestellt werden, dass nicht nur die Strukturierung auf die Fläche bezogen ein wichtiges Kriterium für die richtige Durchflussmenge ist, sondern auch die Ausprägung von definierten Strukturformen. Bei dem Vergleich von allen vier Varianten in Abb. 37 lässt sich dabei eine Tendenz zwischen Reduzierung des Gasstroms und der Erhöhung des Wachstums und Formausprägung erkennen. Bei den normalen Bedingungen (s. Abb. 37 a) werden die Strukturen nicht vollständig ausgebildet. Das ist sehr gut an den abgerundeten Blöcken erkenntlich zu machen. Die schwarze Fläche rund um die Strukturen ist Katalysatoroberfläche, auf der kein vertikales Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren stattgefunden hat. Eine Reduzierung um 1/8 führt schon zu einer deutliche Verbesserung der Konturausbildung, wenn dieses auch mit einer verminderten Höhe der Strukturen einhergeht. Es sind keine unbedeckten Katalysatorflächen zu beobachten (s. Abb. 37 b). Die weitere Reduzierung um 1/8, also in Summe um 2/8, sorgt für neben der wohldefinierten Ausprägung der Struktur auch einen Anstieg im Höhenwachstum (s. Abb. 37 c). Eine Reduzierung um 2/3 dagegen ist schon zu weit reduziert, was zwar mit einer weiteren Erhöhung, aber auch eine verminderte Strukturausbildung einhergeht (s. Abb. 37 d). Beim Vergleich mit dem Rautenmuster in Abb. 37 c kann in Abb. 37 d keine vollständige Ausbildung der Raute festgestellt werden. Ramanspektroskopische Untersuchungen (s. Tabelle 2) zeigen, dass bei verminderter Strukturausbildung auch die Qualität der Nanoröhren abnimmt.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Strukturen, die mit der Schattenmaske (s. Abb. 35) erhalten wurden, dienen als Grundlage für weitere Untersuchungen zur Strukturherstellung mittels Lift off-Verfahren. Dadurch ist es möglich auch kleine Struktureinheiten im niedrigen Mikrometerbereich zu generieren (s. Abb. 38).



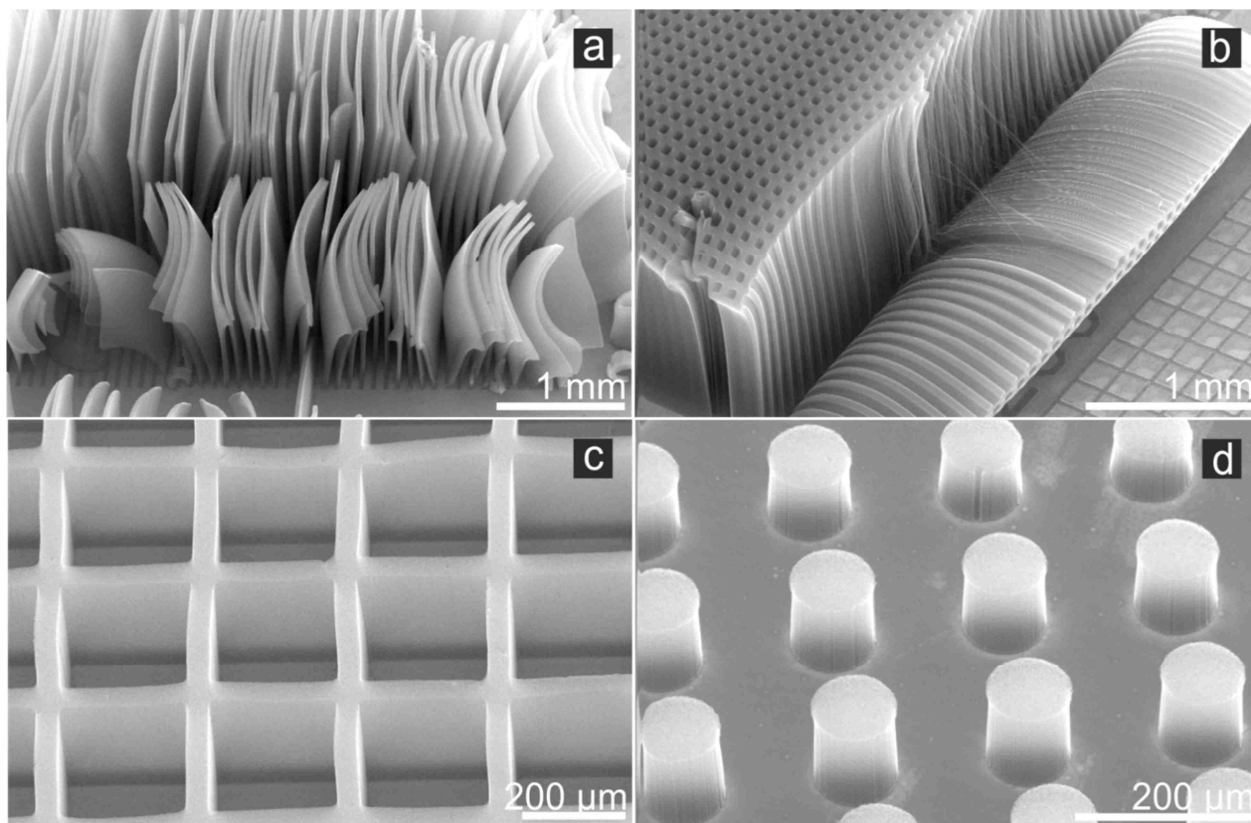


Abb. 38: Übersicht einiger rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen von strukturierten Proben. Die Proben wurden durch das Lift off-Verfahren ermöglicht.

Es können Linien mit unterschiedlicher Dicke erhalten werden, die bei einer ausreichend langen Synthesezeit Lamellen ausbilden (Abb. 38 a). Es lassen sich gitterartige Muster erzeugen, die in ihren Stegbreiten variiert werden können, um so unterschiedlich große Maschen zu bilden (Abb. 38 b, c). Punktförmige Strukturen in unterschiedlichen Durchmessern und mit unterschiedlichen Abständen sind ebenso möglich (s. Abb. 38 d).

#### 7.1.6 Regenerationsversuche, Wiederverwendung von Substraten

Mit dem erhöhten Durchsatz an Proben wird auch mehr Substratmaterial benötigt. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob es möglich ist den Substratverbrauch durch mehrmalige Verwendung gleichnamiger zu senken. Dazu wurden Substrate unterschiedlich aufbereitet und anschließend wieder ein CVD-Prozess durchgeführt.

Ein Substrat wurde nach der Entfernung der Nanoröhren wieder direkt eingesetzt, ein Zweites im Sauerstoffplasma gereinigt und ein Drittes in konzentrierter Salzsäure und Wasser bei Raumtemperatur gereinigt. Das dritte Substrat wurde danach wieder mit Katalysator beschichtet.

Mit  $I_D/I_G$ -Verhältnissen von 1,25 für die direkt angeschlossene zweite Synthese, mit 1,06 für die Reinigung der Substrate durch die Entfernung des Katalysators mit konzentrierter Salzsäure und mit 1,09 für die Reinigung der Substrate im Sauerstoffplasma liegen die Werte weit über den sonst erreichten  $I_D/I_G$ -Verhältnissen von 0,7 (s. Abb. 39).

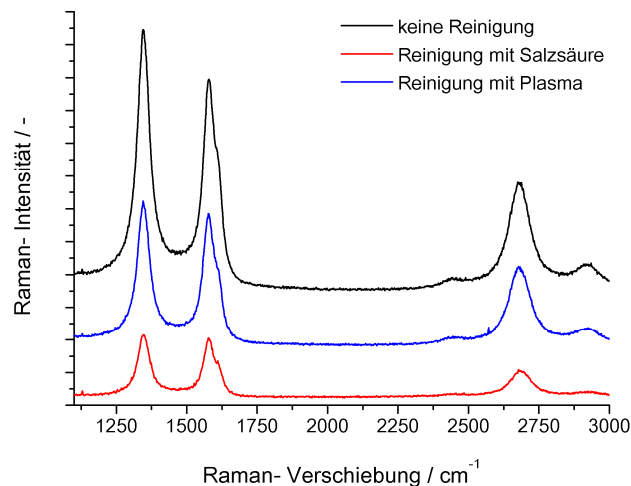


Abb. 39: Charakterisierung der ersten Regenerationsexperimente mittels Ramanspektroskopie bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. Die ermittelten  $I_D/I_G$ -Verhältnisse aus der Ramanspektroskopie belaufen sich für den direkten Einsatz des Substrats nach der ersten Synthese 1,25, für die Reinigung mit Salzsäure 1,06 und für die Reinigung im Sauerstoffplasma 1,09.

Es wurde vermutet, dass das Sauerstoffplasma neben den aufreinigenden Effekten auch den Katalysator oxidiert und demnach deaktiviert. Versuche, den Katalysator mit Wasserstoff bei der Synthesetemperatur zu reduzieren und erneut zu aktivieren, schlugen fehl. Die Schlussfolgerung aus diesen Ergebnissen bestand darin, dass das Substrat zuerst vom Katalysator befreit und anschließend wieder neu beschichtet werden muss.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Substrate mit heißer konzentrierter Salzsäure (s. experimenteller Teil) behandelt. Neben den Substraten aus Silizium mit einer Beschichtung von 600 nm Siliziumdioxid wurde zusätzlich Quarzglas (Dicke 1 mm) verwendet, da Quarzglas ebenfalls als Substrat für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren geeignet ist.

Außerdem wurden die Beschichtungsarten „Thermische Verdampfung“ und „Sputtern“ kombiniert. Sowohl für die neuen als auch für die gereinigten Substrate. Dadurch ergeben sich insgesamt vier für jede Substratart, also insgesamt acht Probenkombinationen, die im Anhang in Tabelle 8 zusammengefasst sind. Darin sind außerdem die  $I_D/I_G$ -Verhältnisse aus den ramanspektroskopischen Untersuchungen festgehalten, die eine enge Verteilung von 0,67-0,75 aufweisen.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen der Si/SiO<sub>2</sub>-Substrate (s. Abb. 40 a) und der Quarzglas-Substrate (s. Abb. 41 a) zeigen ein deckungsgleiches Abbauverhalten unter Luftatmosphäre. Aus den vergrößerten Abschnitten der Kurvenverläufe (s. Abb. 40 b) und (s. Abb. 41 b) wird deutlich, dass bei allen Proben die nicht-graphitischen Anteile unterhalb von einem Prozent liegen und damit zu vernachlässigen sind.

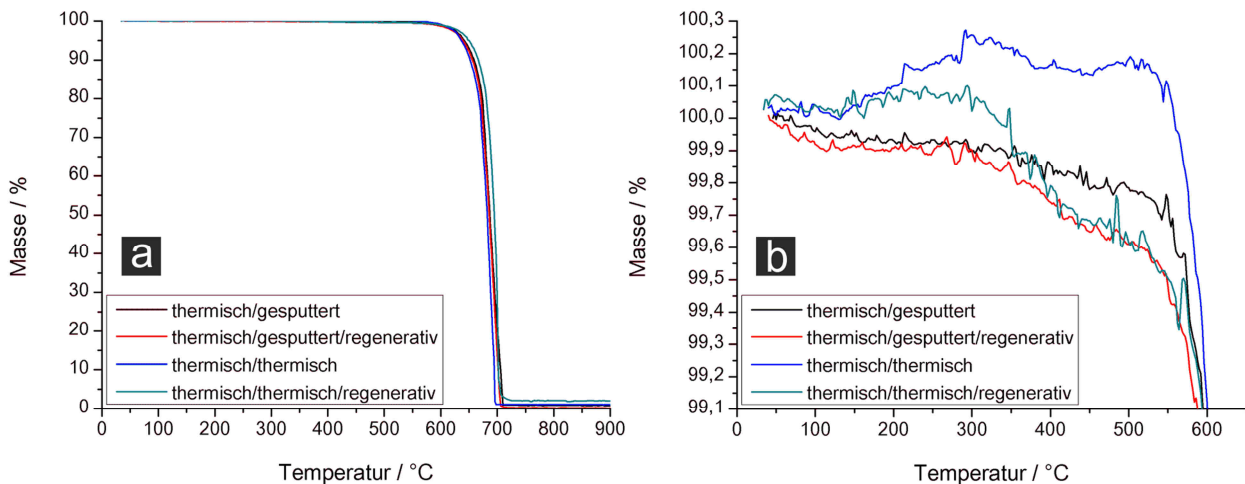


Abb. 40: Thermogravimetrische Analysen unter Luft der Proben mit unterschiedlichen Beschichtungsarten zur Untersuchung der Wiederverwendbarkeit auf Silizium/Siliziumdioxid. b) stellt dabei den vergrößerten Ausschnitt von a) dar.

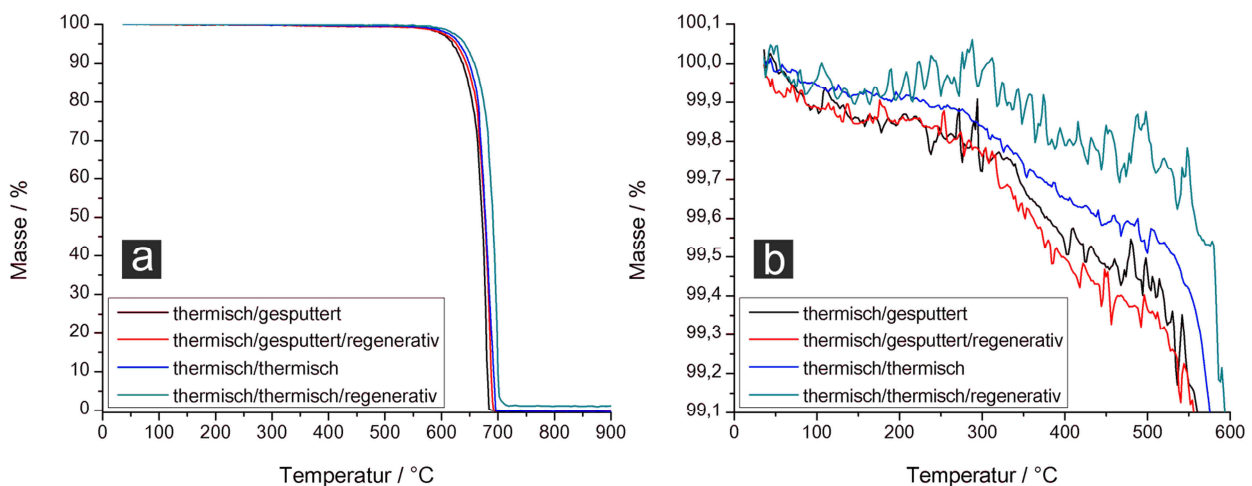


Abb. 41: Thermogravimetrische Analysen unter Luft der Proben mit unterschiedlichen Beschichtungsarten zur Untersuchung der Wiederverwendbarkeit auf Quarzglas. b) stellt dabei den vergrößerten Ausschnitt von a) dar.

Der Durchmesser der Nanoröhren kann durch die Größenverteilung der Katalysatorpartikel reguliert werden. Aus diesem Grund wurden rasterkraftmikroskopische Untersuchungen (AFM, engl. *atomic force microscopy*) an den Katalysatorpartikeln durchgeführt und deren Größenverteilung bestimmt. Dazu wurden die acht Probenkombinationen unter den üblichen Synthesebedingungen aufgeheizt. Dabei konnten sich die Katalysatorpartikel formen. Vor Zugabe des Reaktivgases wurde der Prozess gestoppt und heruntergekühlt. In der nachfolgenden Abb. 42 und Abb. 43 sind die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen zusammengefasst.

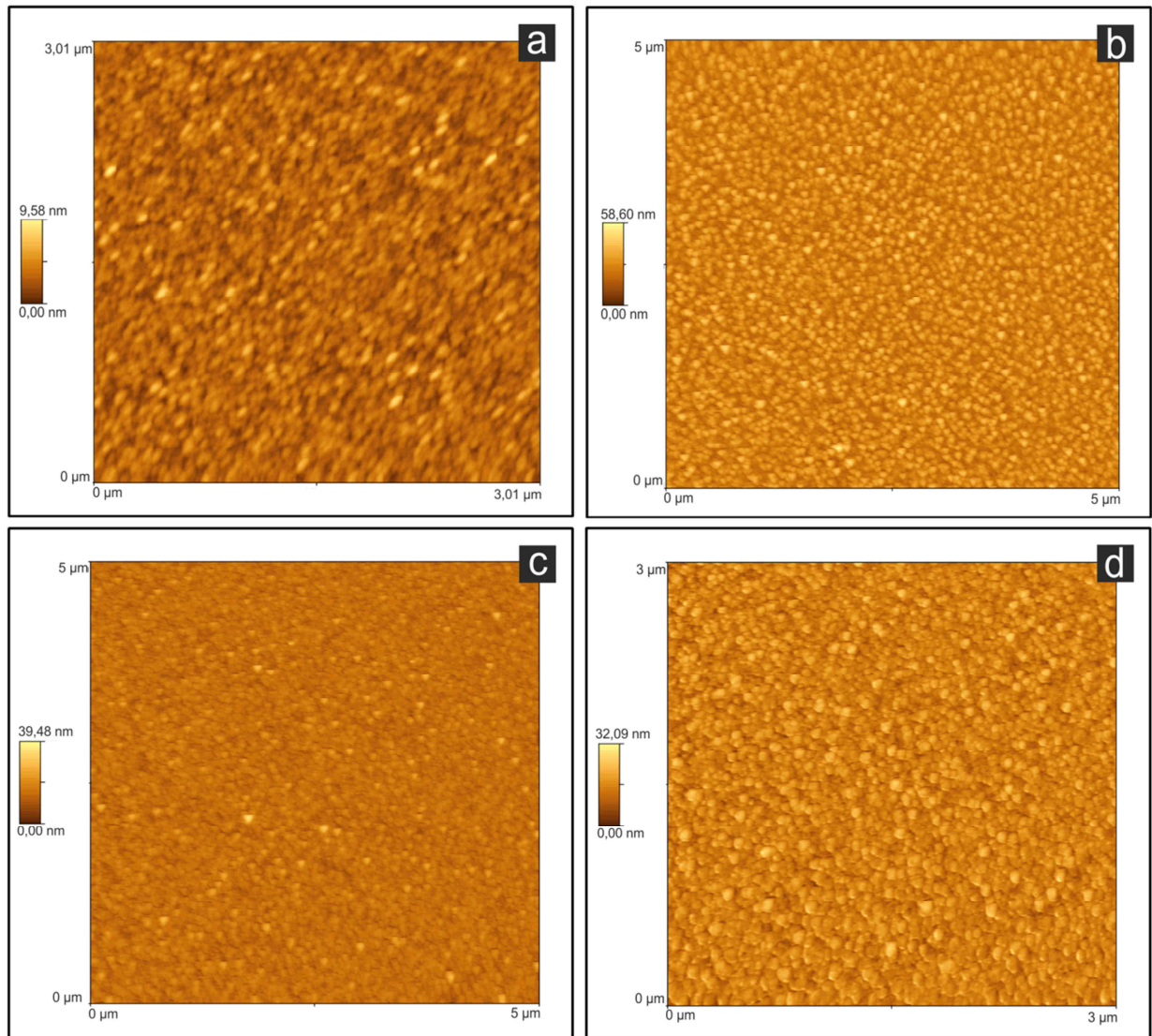


Abb. 42: Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Katalysatorpartikel auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substraten zur Untersuchung der Wiederverwendbarkeit. Die Proben wurden durch Kombinationen der unterschiedlichen Beschichtungsarten präpariert. a) thermisch + gesputtert, b) thermisch + gesputtert (regenerativ), c) thermisch + thermisch, d) thermisch + thermisch (regenerativ).



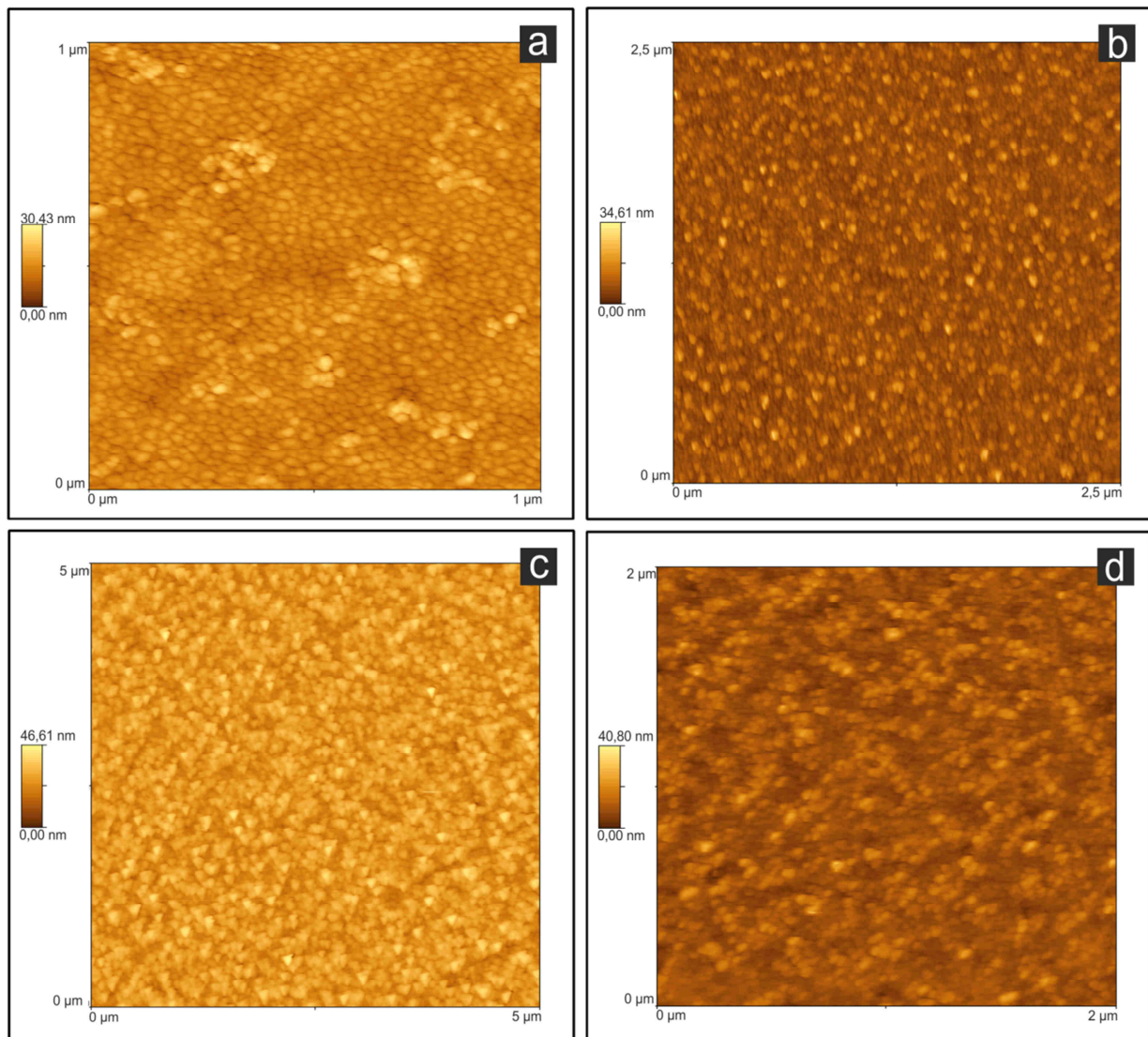


Abb. 43: Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Katalysatorpartikel auf Quarzglas-Substraten zur Untersuchung der Wiederverwendbarkeit. Die Proben wurden durch Kombinationen der unterschiedlichen Beschichtungsarten präpariert. a) thermisch + gesputtert, b) thermisch + gesputtert (regenerativ), c) thermisch + thermisch, d) thermisch + thermisch (regenerativ).

Die Vermessung der Katalysatorpartikel mittels Rasterkraftmikroskopie ergibt bei allen Proben eine gleichmäßige Verteilung der Partikelgröße von sechs bis zehn Nanometern (zu beachten sind die unterschiedlichen Maßstäbe der gemessenen Proben). Demnach haben die Beschichtungstechniken und die verschiedenen Reinigungen der Substrate keinen Einfluss auf die Katalysatorpartikelbildung.

In Ergänzung zu den rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen zur Untersuchung wurden transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen zu allen acht Probentypen angefertigt. Im Fokus der Untersuchung standen die Anzahl der Wände, der Röhrendurchmesser und eventuelle Belegungen der Wände mit amorphen Anteilen. In Abb. 44 und Abb. 45 sind die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen für die acht Probentypen zusammengefasst.

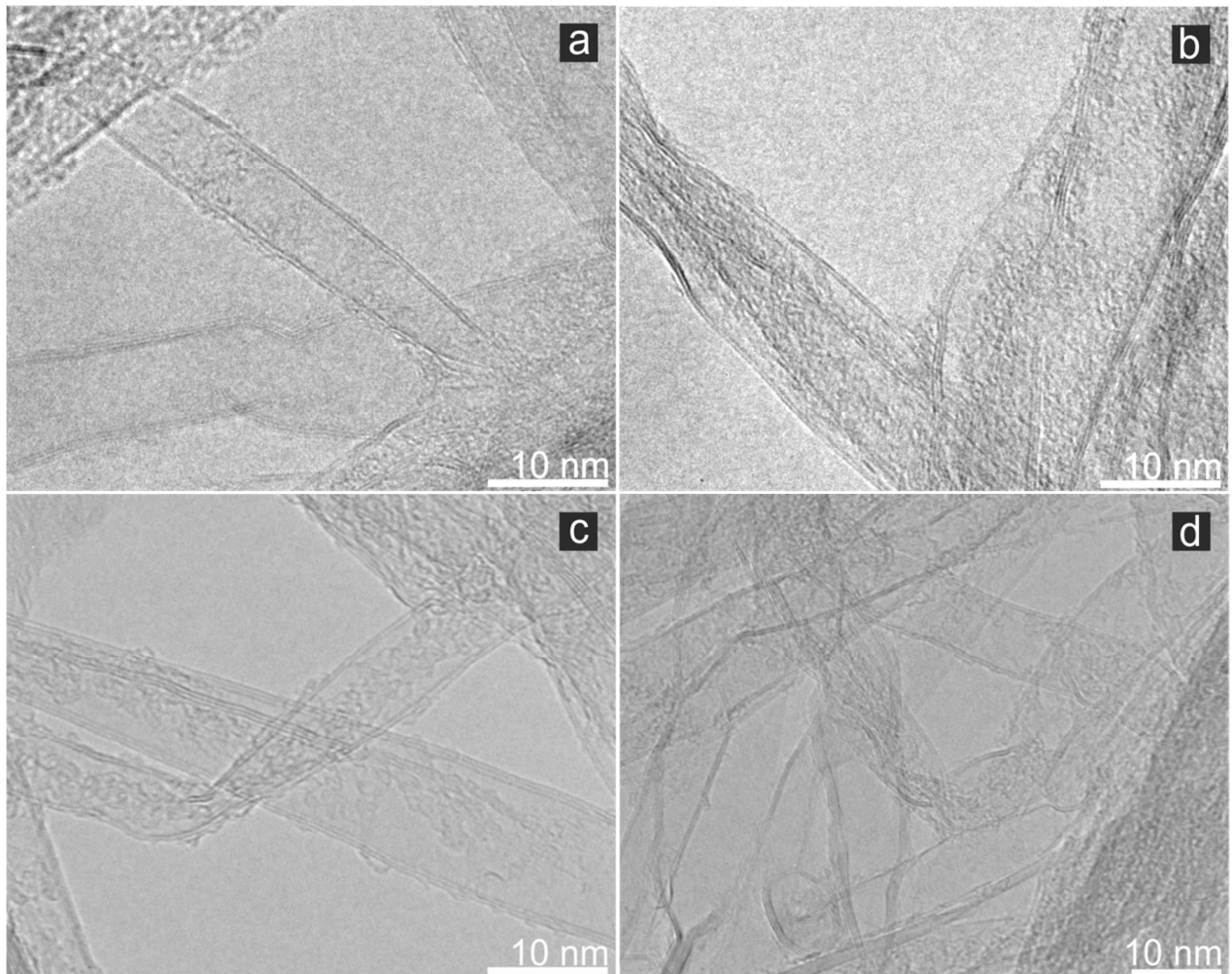


Abb. 44: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Kohlenstoffnanoröhren auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substraten zur Untersuchung der Wiederverwendbarkeit. Die Proben wurden durch Kombinationen der unterschiedlichen Beschichtungsarten präpariert. a) thermisch + gesputtert, b) thermisch + gesputtert (regenerativ), c) thermisch + thermisch, d) thermisch + thermisch (regenerativ).



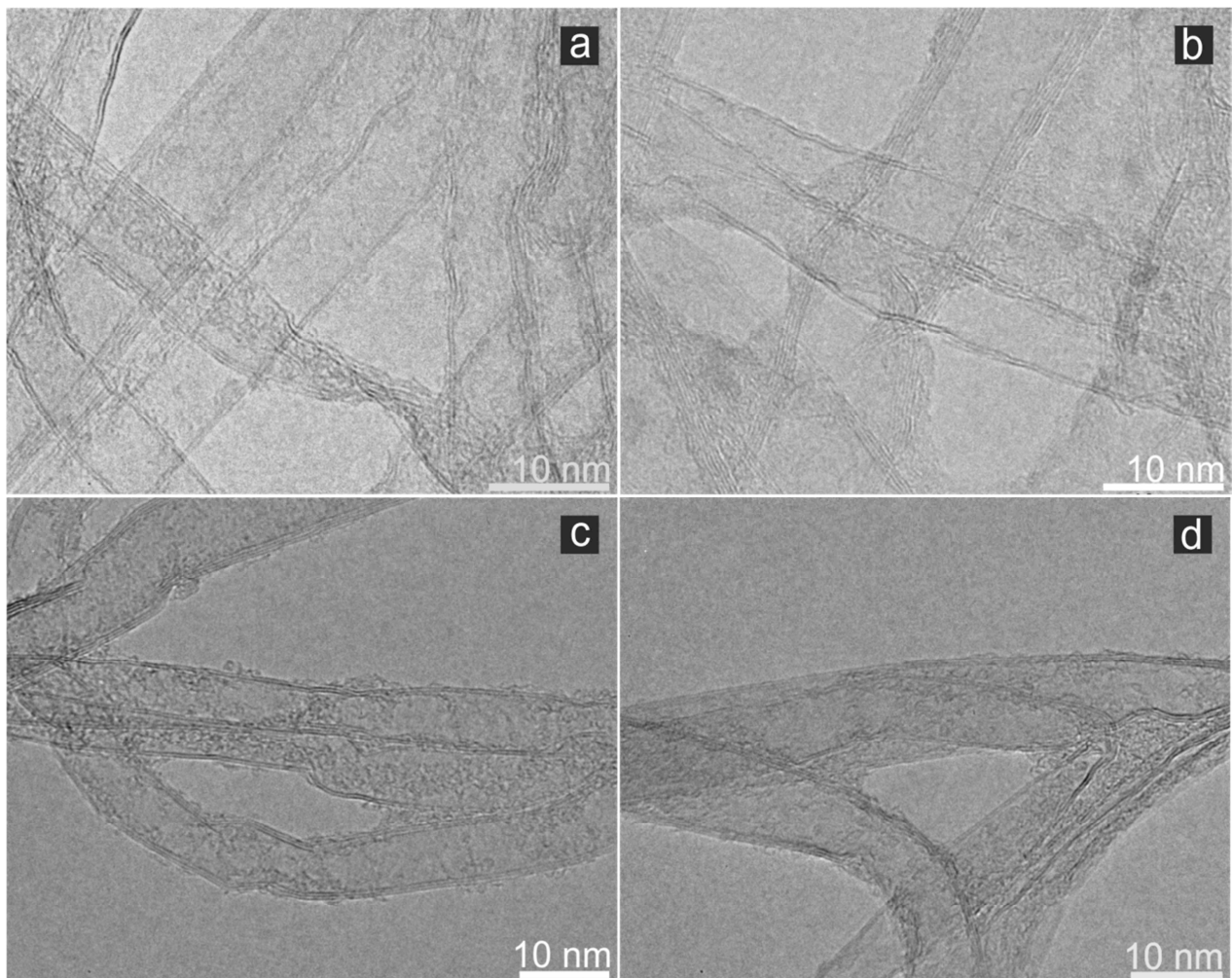


Abb. 45: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der synthetisierten Kohlenstoffnanoröhren auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substraten zur Untersuchung der Wiederverwendbarkeit. Die Proben wurden durch Kombinationen der unterschiedlichen Beschichtungsarten präpariert. a) thermisch + gesputtert, b) thermisch + gesputtert (regenerativ), c) thermisch + thermisch, d) thermisch + thermisch (regenerativ).

Anhand der Ergebnisse aus den TEM-Untersuchungen kann für alle acht Proben eine gleichmäßige Verteilung von doppelwandigen und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren festgestellt werden.

Die bestimmten Durchmesser der Nanoröhren von 6-10 nm decken sich mit den Katalysatorpartikelgrößen aus den AFM-Untersuchungen.

Des Weiteren ist es von Interesse zu untersuchen, ob die Regeneration ein zweites Mal durchgeführt werden kann. Für diese Art von Experiment wurden zwei bereits verwendete Si/SiO<sub>2</sub>-Substrate erneut gereinigt. Beide Substrate wurden mit Aluminium (thermisch) und mit Eisen (Sputtern) beschichtet. Die Ergebnisse sind in Abb. 46 zusammengefasst.

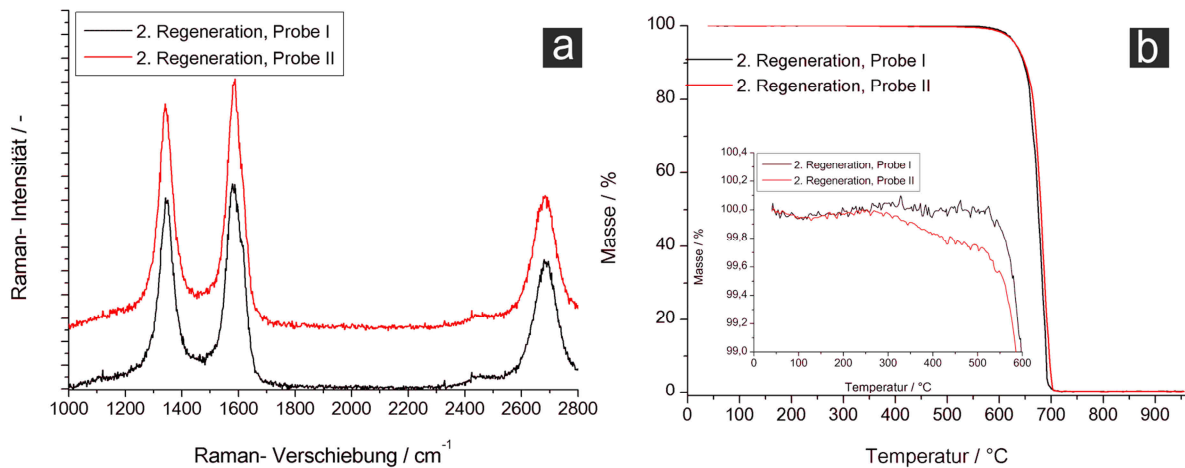


Abb. 46: Charakterisierung der der beiden Proben I und I aus der Regenerationsrunde 2 mittels Ramanspektroskopie bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm (links) und Thermogravimetrie (rechts). Thermogravimetrische Ergebnisse liefern amorphe Anteile von unter 0,3 %, die zu vernachlässigen sind. Die gemittelten  $I_D/I_G$ -Verhältnisse aus der Ramanspektroskopie belaufen sich für Probe I auf 0,9 und für Probe II auf 0,87.

Für die beiden Proben ergaben die  $I_D/I_G$ -Verhältnisse einen Wert von 0,87 und 0,9. Diese Werte sind im Vergleich zu den vorherigen Proben höher, was auf einen möglichen Anstieg der intrinsischen Defekte innerhalb der Kohlenstoffröhrenstruktur hinweist.

Aus den thermogravimetrischen Analysen gingen Massenanteile an amorphen Bestandteilen von unter 0,3 % hervor. Somit bietet eine zweite Reinigung der Substrate erneut die Möglichkeit Kohlenstoffnanoröhren mit geringen Mengen an amorphen Anteilen zu erhalten. Ein dritter Aufreinigungsschritt wurde, aufgrund der vermehrten Defektbildung innerhalb der Nanoröhren, nicht mehr durchgeführt.

Rückblickend ist diese Art von Aufreinigung sehr effizient und den anderen vorgestellten Methoden, wie die direkte Wiederverwendung nach der Synthese oder der Behandlung im Sauerstoffplasma zu bevorzugen. Die Aufreinigung mit konzentrierter Salzsäure unter Wärmeeinwirkung kann schnell und einfach durchgeführt werden. Damit konnte die Effizienz der Synthese mit einem einzigen Aufreinigungszyklus um 100 % gesteigert werden.

---

### 7.1.7 Fazit zur Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren

Durch die Variation der Probenposition bei konstanter Temperatur wurde ein Wachstumsprofil der Kohlenstoffnanoröhren in der neuinstallierten CVD-Anlage erstellt. Mit der Bestimmung der optimalen Probenposition konnten auf Substraten von 16 cm<sup>2</sup> bis zu 17 mg vertikal angeordnete Kohlenstoffnanoröhren hergestellt werden. Mit einem gemittelten I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>-Verhältnis von 0,63-0,69 ist die Qualität der hergestellten Nanoröhren mit vorangegangenen Arbeiten vergleichbar <sup>[83]</sup>. Amorphe Anteile, die unter einem Massenprozent lagen, sind zu vernachlässigen.

Durch weitere Experimente konnte gezeigt werden, dass auf noch größeren Substraten mit einer Gesamtfläche von 71,5 cm<sup>2</sup> bis zu 90 mg (1,25 mg/cm<sup>2</sup>) erreicht werden konnten. Das I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>-Verhältnis lag bei 0,56-0,57 mit vernachlässigbaren amorphen Anteilen von unter einem Massenprozent.

Wie die ganzflächig bewachsenen Proben konnten auch die strukturierten Anordnungen erfolgreich auf einer Fläche bis zu 16 cm<sup>2</sup> hergestellt werden und damit einen höheren Durchsatz an Probenmengen ermöglichen. Durch die Variation des Gasstroms sowie dessen Zusammensetzung wurde ein optimales Wachstum erreicht. Die besten Parameter konnten anhand der vollständigen Ausbildung der Struktureinheiten festgemacht werden. Nun war es möglich Strukturen im Millimeterbereich, aber auch in Dimensionen von Mikrometern herzustellen.

Untersuchungen der Katalysatorpartikel und der Kohlenstoffnanoröhren haben gezeigt, dass eine Wiederverwendung der Substratarten Si/SiO<sub>2</sub> und Quarzglas nach Reinigung in konzentrierter Salzsäure möglich ist. Die Morphologie der Katalysatorpartikel und der Nanoröhren wird nicht beeinflusst. Die Reinigung mit anschließender Neubeschichtung mit Katalysatormaterial hat den Verbrauch an Substraten reduziert.

---

## Teil II: Untersuchungen zum Anwendungspotenzial von flächig angeordneten Kohlenstoffnanoröhren

---

Im nachfolgenden sollen die einzelnen Themen im Bezug auf die Verwendbarkeit von vertikal ausgerichteten Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt werden. Dazu enthält jedes Thema zunächst eine eigene Einleitung, in der kurz erläutert wird, was im Folgenden zu erwarten ist. Mit einem theoretischen Teil wird die Thematik zunächst vorgestellt und mit der Motivation und Zielsetzung auf den Ergebnisteil übergeleitet.

---

### 1 Kohlenstoffnanoröhren als elektrische Feldemitter

---

#### 1.1 Einleitung

In diesem Abschnitt der Arbeit soll sich mit der elektrischen Feldemission von Kohlenstoffnanoröhren beschäftigt werden. Bevor auf die Eigenschaften der Nanoröhren eingegangen wird, welche die Nanoröhren für solche Untersuchungen attraktiv machen, soll zunächst ein Überblick über die Feldemission zum besseren Verständnis gegeben werden. Darin wird der Begriff „Feldemission“ erläutert und es werden die Bedingungen dargestellt, die eine Emission von Elektronen erst ermöglichen. Durch das Ermitteln bestimmter Größen mit Hilfe eines Feldemissionsrastermikroskops (FERM) können Feldemissionseigenschaften in Zahlen gefasst und mit anderen Materialien verglichen werden. Der Weg von der Messung zu den einzelnen Größen wird ebenfalls vorgestellt. Nach dem Überblick über den theoretischen Hintergrund und der Vorstellung der Kohlenstoffnanoröhren als Feldemitter soll daraus die Motivation für die Untersuchung dieses Themengebiets genauer erläutert werden.

#### 1.2 Theoretischer Hintergrund der elektrischen Feldemission

Bei der Elektronen-Emission, die Fähigkeit von metallischen Objekten Elektronen zu emittieren, wird zwischen zwei Typen unterschieden. Die thermische Emission, bei der Energie in Form von Wärme zugeführt wird, um ein Austreten der Elektronen aus dem Objekt zu erhalten und die elektrische Feldemission. Hier wird ein starkes elektrisches Feld angelegt<sup>[84]</sup>. Da bei ausreichender Feldstärke schon eine Emission bei Raumtemperatur eintritt, wird diese Art von Emission auch als „kalte Emission“ bezeichnet.

Bereits im Jahr 1897 beobachtete R.W. Wood ein Austreten von Elektronen aus einer Metalloberfläche, wenn ein hohes elektrisches Feld von  $10^7$  V/cm angelegt wurde<sup>[85]</sup>. Eine Erklärung für diesen Effekt wurde später von Schottky formuliert<sup>[86]</sup> und später von R. H. Fowler und L. W. Nordheim weiterausgeführt<sup>[84] [87]</sup>. In Abb. 47 ist schematisch illustriert, wie die Emission von Elektronen ermöglicht wird.

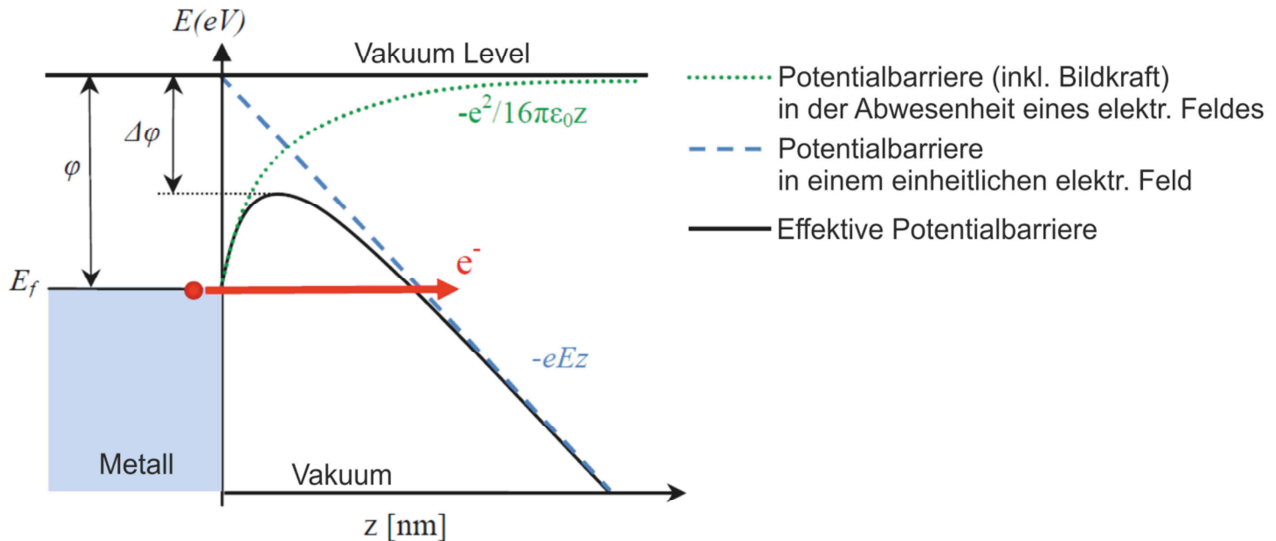


Abb. 47: Schematische Darstellung der Emission von Elektronen durch die Potentialbarriere  $V(z)$  im Vakuum von Fermi-Niveau ( $E_f$ ) ausgehend. Durch das Anlegen einer Spannung kann die Austrittsarbeit  $\phi$  um den Betrag  $\Delta\phi$  reduziert werden.  $z$  stellt dabei den Abstand zwischen dem emittierten Elektron und der Metalloberfläche dar (entnommen und modifiziert aus <sup>[88]</sup>).

Wird eine metallische Oberfläche einem hohen elektrischen Feld  $E$  (eV) im Vakuum ausgesetzt, so treten Elektronen aus der Oberfläche aus. Das kann durch eine Art quantenmechanischen Tunneffekt beschrieben werden. Das Anlegen des elektrischen Feldes sorgt für eine Reduzierung der Potentialbarriere und der damit verbundenen Austrittsarbeit  $\phi$  für die Elektronen. Diese Reduzierung entspricht dem Betrag  $\Delta\phi$  und wird auch als „Schottky lowering effect“ bezeichnet <sup>[86]</sup>. Daraus resultiert eine effektive Potentialbarriere (s. Abb. 47, schwarze Kurve). Diese effektive Potentialbarriere setzt sich aus den Komponenten Potentialbarriere in einem gleichmäßig angelegten elektrischen Feld (in blau gekennzeichnet) und der Potentialbarriere in der Abwesenheit eines elektrischen Feldes (in grün gekennzeichnet) zusammen. Anders ausgedrückt wird die Potentialbarriere außerhalb des Metalls im Vakuum unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes um  $(-eEz)$  gebogen und erst in Kombination mit dem Bildladungseffekt oder auch als Spiegelladungskräfte bezeichnet,  $(-e^2/16\pi\epsilon_0 z)$  um den Betrag  $\Delta\phi$  gesenkt <sup>[86]</sup> <sup>[87]</sup>. Die Spiegelladungskraft beschreibt die Anziehungskraft des herausgelösten Elektrons mit der Spiegelladung im Festkörper. Wird ein Elektron aus der Oberfläche bei Anlegen einer elektrischen Feldstärke herausgelöst, wirkt es abstoßend auf die verbliebenen Elektronen im Festkörper. Das System bildet daher eine Spiegelladung aus, die anziehend und damit der Abstoßung entgegenwirkt. Diese Anziehungskraft gilt es zu überwinden, um eine Emission des Elektrons zu gewährleisten. Der Parameter  $z$  gibt den Abstand zwischen emittierten Elektron und der Metalloberfläche an.

Die ablaufenden Prozesse, wie sie in Abb. 47 schematisch dargestellt werden, können mittels der Fowler-Nordheim-Gleichung <sup>[84]</sup> <sup>[87]</sup> <sup>[89]</sup> (Gleichung 10) beschrieben werden. Dabei gibt sie den Zusammenhang zwischen der Stromdichte  $j$  und dem angelegten elektrischen Feld  $E$  an.

$$j(E) = \frac{AE^2}{\phi t(y)^2} \exp\left(-\frac{B\phi^{\frac{3}{2}}v(y)}{E}\right) \quad \text{Gleichung 10}$$



Dabei steht  $j$  für die Stromdichte in  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  in Abhängigkeit vom elektrischen Feld  $E$  in  $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $A$  und  $B$  sind Fowler-Nordheim-Konstanten mit  $A = 1,5414\cdot 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{eV}\cdot\text{V}^{-2}$  und  $B = 6,8308\cdot 10^7 \text{ eV}\cdot\text{V}\cdot\text{nm}^{-1}$  und  $\phi$  ist die Austrittsarbeit in eV.  $y$  ist der Nordheim-Parameter und  $t(y)$  und  $v(y)$  sind die Nordheimfunktionen, die die Effekte der Spiegelbildladungskräfte beschreiben. Gleichung 10 gilt allerdings nicht mehr, wenn lokale Unebenheiten auf der ideal ebenen Oberfläche vorhanden sind. Wie in Abb. 48 gezeigt, kann durch eine numerische Simulation verdeutlicht werden, dass eine ungleiche Verteilung des elektrischen Feldes entsteht. Das Maximum des elektrischen Feldes ist auf der Spitze, der dreieckigen Form lokalisiert.

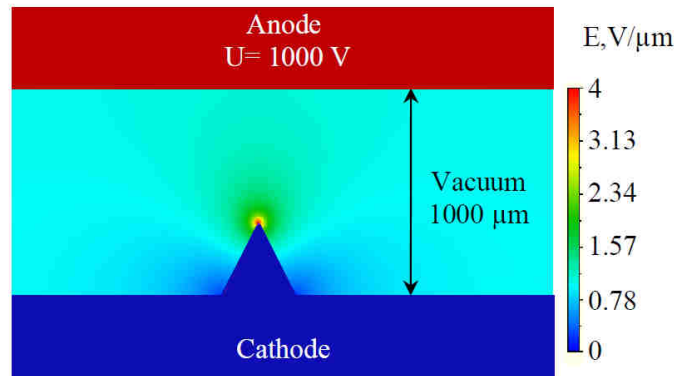


Abb. 48: Numerischen Simulation der Verteilung des elektrischen Feldes zwischen zwei planaren Elektroden bei der Anwesenheit von einer einzelnen Unebenheit in Form einer dreieckigen Spitze. Die Darstellung zeigt eine nicht gleichmäßige Verteilung des elektrischen Feldes  $E$  in  $\text{V}/\mu\text{m}$  (entnommen aus <sup>[88]</sup>).

Durch diese unregelmäßige Verteilung der elektrischen Feldstärke muss Gleichung 10 modifiziert werden (s. Gleichung 11).

$$I(E) = \frac{AS\beta^2 E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{B\phi^{\frac{3}{2}}}{\beta E}\right) \quad \text{Gleichung 11}$$

$S$  steht dabei für die effektiv emittieren Fläche in  $\text{cm}^2$  und  $\beta$  wird als geometrischer Feldüberhöhungsfaktor bezeichnet. Dieser Korrekturfaktor gibt eine Aussage über die Möglichkeit des Emitters, um das lokale elektrische Feld zu verbessern. Je höher der Wert des Faktors, desto besser sind die Feldemissionseigenschaften, also die Lokalisierung des elektrischen Feldes am Emitters. Mit Hilfe des Feldüberhöhungsfaktors können auch Berechnungen durchgeführt werden, um die zur Feldemission benötigte Feldstärke an Strukturen bekannter Geometrie abzuschätzen <sup>[90]</sup>.

Für einen mit einer Halbkugel besetzten Zylinder gilt für den Feldüberhöhungsfaktor nach Gleichung 12 mit der Höhe  $h$  und dem Radius  $r$ :

$$\beta = \frac{h}{r} + 2 \quad \text{Gleichung 12}$$

Da es sich um einen experimentellen Korrekturfaktor handelt, kann durch eine geeignete Auftragung von  $\ln(I/E^2)$  gegen  $1/E$ , die auch als Fowler-Nordheim-Plot bezeichnet wird,  $\beta$  ermittelt werden (s. Gleichung 13).

$$\beta = -\frac{B \cdot \varphi^{\frac{3}{2}}}{K}, \quad S = \frac{\varphi \cdot \exp(C)}{A \cdot \beta^2} \quad \text{Gleichung 13}$$

Bei einer bekannten Austrittsarbeit  $\varphi$  können aus der Steigung  $K$  und dem Ordinatenabschnitt  $C$  die Größen  $S$  und  $\beta$  bestimmt werden. In Abb. 49 sind exemplarisch eine typische Stromstärken-Stromspannungskurve (links), sowie der daraus resultierende Fowler-Nordheim-Plot der Emission (rechts) dargestellt.

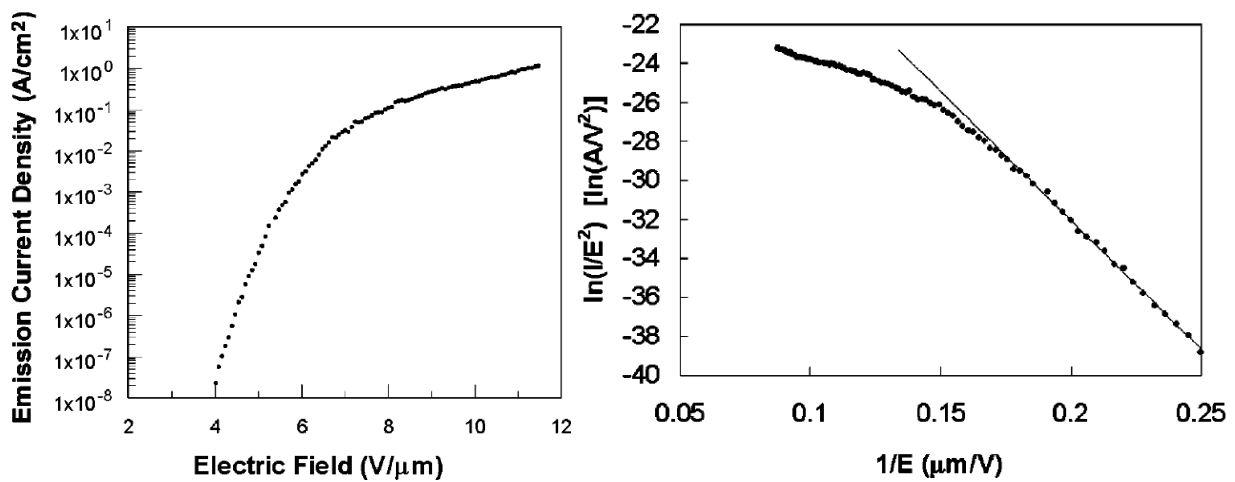


Abb. 49: Graphische Methoden zur Bestimmung der effektiv emittierenden Fläche  $S$  und des Feldüberhöhungsfaktors  $\beta$  aus der Ermittlung der Stromstärken-Stromspannungskurve aus dem Experiment (links) und dem daraus resultierenden FN-Plot durch geeignete Auftragung (rechts) (entnommen aus <sup>[91]</sup>).

Zudem wird die Einsatzfeldstärke, der  $E_{ON}$ -Wert, für jeden Emitter experimentell bestimmt. Die Einsatzfeldstärke bezeichnet das Feld, welches benötigt wird, um einen Strom von 1 nA zwischen Kathode, in diesem Fall die Emitterprobe und der Anodenspitze zu erzeugen.

Um die Ergebnisse besser interpretieren zu können, wird der Anodenabstand zum Emitter sowie der verwendete Anodendurchmesser mit einbezogen.

Neben der Formgebung, der Höhe und der Krümmung der Objekte hängt die Verteilung der elektrischen Feldstärke und dem damit verbundenen Feldüberhöhungsfaktors  $\beta$  von dem Abstand der zueinander stehenden Feldemitter ab. In Abb. 50 ist die Abhängigkeit zwischen diesen beiden Faktoren dargestellt, wie sie Nilsson *et al.* <sup>[92]</sup> formuliert hat.

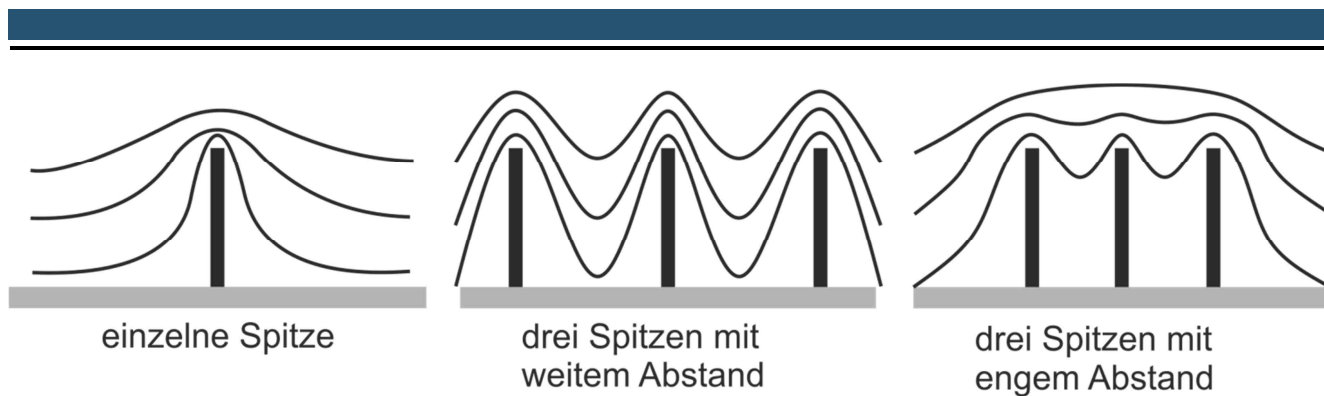


Abb. 50: Theoretische Darstellung der elektrostatischen Felder nach <sup>[92]</sup> für verschiedene Anordnungsmöglichkeiten der Emitter. Dabei wird der Fall von einer einzelnen Emitterspitze, mehreren Emitterspitzen mit weitem Abstand und mehreren Emitterspitzen mit engem Abstand angenommen.

Dabei werden drei verschiedene Abstände von Spitzen mit gleichbleibender Höhe und die damit lokal entstehenden elektrostatischen Felder gezeigt. Der einfachste Fall stellt einzelne Spitzen als Emitter dar (s. Abb. 50, links). Die elektrischen Feldlinien sind dem Emitter eindeutig zuzuordnen. Werden Spitzen mit weitem Abstand gewählt (s. Abb. 50, Mitte), so sind die elektrischen Feldlinien immer noch eindeutig zuzuordnen. Es tritt keine Wechselwirkung zwischen den Emittoren auf. Wird der Abstand nun verringert (s. Abb. 50, rechts), kommt es zu einer Wechselwirkung der Emitter untereinander, die Maxima der einzelnen elektrischen Feldlinien werden kombiniert. Durch die fehlende Ortsauflösung werden die Emitter nicht mehr als eigenständige Emitter erkannt und der Feldüberhöhungsfaktor  $\beta$  nimmt ab. Durch diese Erkenntnisse lässt sich ableiten, dass der Abstand zwischen zwei Objekten immer doppelt so groß sein muss, wie die mittlere Höhe der beiden Objekte <sup>[92]</sup>. Außerdem wirkt sich eine Adsorption von Molekülen auf der Emitteroberfläche auf die Feldemissionseigenschaften aus. So konnte gezeigt werden, dass bei der Adsorption von Gasen wie  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  und  $O_2$  oder Wasser auf der Oberfläche von Wolfram <sup>[93]</sup>, Nickel <sup>[94]</sup> <sup>[95]</sup> oder Kohlenstoffnanoröhren die Feldemission negativ beeinflusst wird. Erst nach dem Ausheizen der Probe und einer damit verbundenen Desorption der Moleküle kam es zu einer stabilen Feldemission <sup>[96]</sup>.

### 1.2.1 Das Feldemissionsrastermikroskop (FERM)<sup>[88, 90]</sup>

Das Feldemissionsrastermikroskop (FERM) wird zur Bestimmung von Feldemissionseigenschaften verwendet. Der Aufbau des für diese Arbeit verwendeten Mikroskops ist in Abb. 51 dargestellt. Das FERM wird bei Proben von kleinen Dimensionen bis zu  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  eingesetzt und besitzt eine Positionierungsgenauigkeit von maximal 40 nm. Es können Feldemissionseigenschaften einzelner Emitter oder ganzer Gruppen von Emittoren vermessen werden.

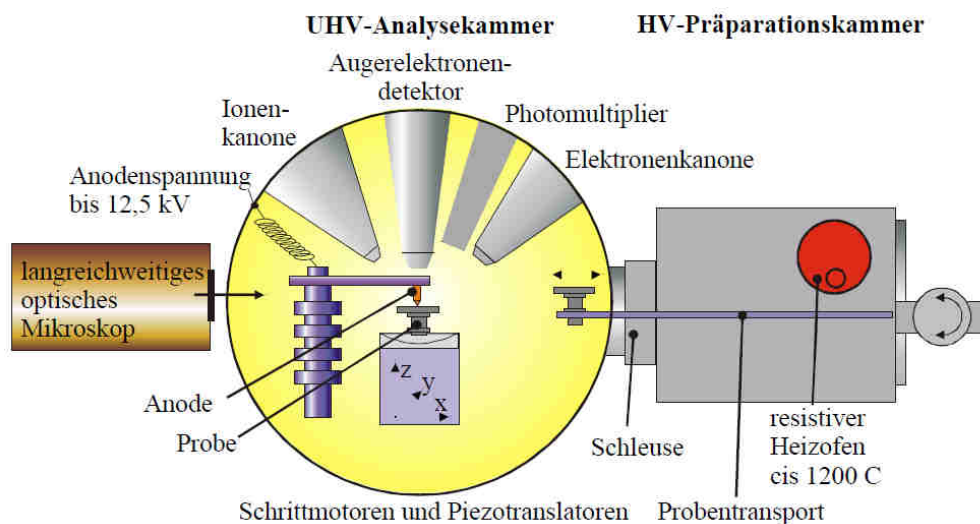


Abb. 51: Schematische Aufbau des Feldemissionsrastermikroskops (FERM) mit Vakuumkammer und den wichtigsten Oberflächenanalyse-Systemen wie Rasterelektronenmikroskopie, Feldemission und Augenspektroskopie (entnommen aus [90]). Das FERM wurde zur Untersuchung der Feldemissionseigenschaften von vertikal ausgerichteten Kohlenstoffnanoröhren verwendet.

Nach dem Einschleusen über die Präparationskammer, die zum Ausheizen der Proben verwendet werden kann, wird die Probe in die Analysekammer bei einem Druck von  $10^{-9}$  mbar positioniert. Über Piezotranslatoren kann die Probe in x, y und z- Richtung bewegt werden. Über einen Kippmechanismus kann die Probe, die als Kathode geschaltet ist, zu der jeweiligen Untersuchungsmethode parallel ausgerichtet werden. Als Methoden können neben der Feldemission die Rasterelektronenmikroskopie zur Untersuchung der Morphologie der Probe, die Augenspektroskopie für die Zusammensetzung der Probe und die Ionenkanone zum Besputtern der Probe mit Edelgasen verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden lediglich die Rasterelektronenmikroskopie zur Untersuchung der Probe vor und nach den FE-Messungen eingesetzt, um eventuell entstandene Schäden verzeichnen zu können.

Im Fall der Feldemission wird eine Wolframspitze mit einem Durchmesser von 20 nm bis 10  $\mu\text{m}$  oberhalb der Probe positioniert und eine Spannung angelegt. Für die FE-Messungen in dieser Arbeit wurden Anoden im Durchmesser von 140  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$  oder 362  $\mu\text{m}$  verwendet.

Das FERM kann in drei verschiedenen Modi betrieben werden. Es können Untersuchungen bei konst. Strom I und variabler Spannung U, dem „U-mapping“, bei konst. Spannung U und variablen Strom I, bezeichnet als „I-mapping“, und bei konst. Strom I und konst. Spannung U unter Variation des Anodenabstands, dem „z-mapping“ durchgeführt werden. Das „U-mapping“ wird verwendet, um bei konst. Stromstärke die Probe abzurastern und orts aufgelöst die Spannung U zu messen. Dadurch kann die Homogenitätsverteilung der FE-Eigenschaften der Probe untersucht werden. Eventuell sondierte Emitter mit erhöhter Emission können dann gezielt untersucht werden. Zusätzlich können für Emittergruppen oder einzelne Emitter I(U) und I(t)-Kennlinien aufgenommen werden.

Bei den I(U)-Kennlinien wird eine Spannung angelegt, sukzessive erhöht und die dabei entstehende Stromstärke I gemessen. Aus diesen Werten wird dann der Fowler-Nordheim-Plot angefertigt und der Feldüberhöhungsfaktor  $\beta$  errechnet.

Bei der I(t)-Kennlinie wird nach Anlegen einer konst. Spannung U die entstehende Stromstärke I über die Zeit und ihre eventuelle Abnahme bestimmt. Dadurch lassen sich Aussagen über die Stabilität der Emitter treffen.

### 1.3 Kohlenstoffnanoröhren als elektrische Feldemitter

Kohlenstoffnanoröhren gelten aufgrund ihrem geringen Durchmesser von wenigen Nanometern und ihrer großen Länge (Aspektverhältnis) als ein vielversprechendes Material für die Feldemissionsforschung. Durch den geringen Durchmesser der Röhren ergibt sich ein stark gekrümmtes elektrisches Feld. Das führt zu einem erhöhten Feldüberhöhungsfaktor  $\beta$  und einem leichten Austreten von Elektronen aus der Materialoberfläche. Diese Annahme wurde 1995 durch ein Experiment bestätigt, bei dem Feldemissionen an mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren bereits bei einem Vakuum von  $10^{-6}$  mbar stattfanden <sup>[97]</sup>. Im Vergleich sind Feldemissionen bei den Metallen wie Nickel und Wolfram erst bei  $10^{-8}$  mbar <sup>[94]</sup> bzw.  $10^{-10}$  mbar <sup>[95]</sup> möglich. Bei den Kohlenstoffnanoröhren muss zwischen einwandigen und mehrwandigen unterschieden werden. Die Austrittsarbeit von MWNTs liegt in einem vergleichbaren Wert mit  $C_{60}$  bei 4,6 eV <sup>[98]</sup>. Die Austrittsarbeit bei SWNTs liegt bei nur 3,7 eV <sup>[99]</sup>. Dagegen sind die einwandigen Röhren weniger mechanisch stabil als die mehrwandigen und werden im Prozess der Feldemission schneller abgebaut <sup>[100]</sup>. Die Feldemissionseigenschaften von vertikal ausgerichteten Kohlenstoffnanoröhren werden vermehrt in Feldemissionsbildschirmen FED ausgenutzt <sup>[101] [102]</sup>, da sie im Gegensatz zu Spitzen, bestehend aus Silizium oder Molybdän, wesentlich preiswerter sind. De Heer *et al.* konnten 1995 unter Verwendung eines Films mit vertikal angeordneten Nanoröhren eine Elektronenstrahlkanone mit einem Millimeter im Durchmesser und mit hoher Intensität herstellen. So konnten bei einer angelegten Spannung von 200 V eine Stromdichte von  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  erzeugt werden. Die Stromdichte konnte sogar bis auf  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  gesteigert werden, wenn die angelegte Spannung auf 700 V erhöht wurde <sup>[103]</sup>. Dabei ergaben sich für den Feldüberhöhungsfaktor Werte von 500 – 800 und in Ausnahmefällen sogar Werte um 1300 <sup>[103]</sup>. Auch sind Arbeiten bekannt, in denen strukturiert gewachsene Kohlenstoffnanoröhren in der Größenordnung um  $0,5 \text{ mm}^2$  als Feldemitter mit einem Feldüberhöhungsfaktor im Bereich von  $720 \pm 260$  eingesetzt werden konnten <sup>[91]</sup>. Außerdem sind Untersuchungen bekannt, in denen blockartige Strukturen in Höhe, Breite und den Zwischenabständen variiert wurden, um einen möglichen Effekt auf die Feldemissionseigenschaften zu erhalten <sup>[104]</sup>. Der Feldüberhöhungsfaktor für einen Block lag dabei im Durchschnitt bei 550. Es konnten ungewöhnliche I(U)-Kurven aufgenommen werden, die in einen Sättigungsbereich ausliefen. Außerdem konnten Leuchtpunkte kurz vor der Zerstörung der Strukturen verzeichnet werden. Neben der Variation von Durchmesser, Abstand und Höhe wurden gleichnamige Blockstrukturen modifiziert, indem kristallines Titandioxid aus dem organometallischen Vorläufer Titaniumpropoxid  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  auf der Oberfläche der Strukturen abgeschieden wurde. So konnte bei dieser Art von behandelten Blöcken eine verbesserte Stabilität während den Messungen erreicht werden. Es konnten Einsatzfeldstärken von  $1,7\text{-}1,9 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  und Feldüberhöhungsfaktoren von 2000-2500 bestimmt werden <sup>[105]</sup>.

## 1.4 Motivation & Zielsetzung

Ausgehend von vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren werden immer neue Strukturen gesucht, die noch bessere Feldemissionseigenschaften besitzen. Es besteht die Möglichkeit, wie bereits weiter oben beschrieben, strukturierte Anordnungen mit verschiedenen Formen, Durchmessern und Zwischenabständen zu verwenden <sup>[104]</sup> oder aber aus Gründen der Stabilität mit einer Beschichtung zu versehen <sup>[105]</sup>. In diesem Teil der Arbeit soll eine andere Vorgehensweise für die Erstellung von Strukturtypen verfolgt werden. Durch die Umformung von bereits hergestellten Strukturen sollen neue Strukturtypen mit neuen Feldemissionseigenschaften erhalten werden. Das kann durch die Ausnutzung der Kapillarkräfte von vertikal angeordneten Nanoröhren erreicht werden. Wie in Abb. 52 gezeigt, können aus verschiedenen Strukturen durch die Bedampfung mit Lösungsmittel (z. B. Aceton) neue Formen erhalten werden.

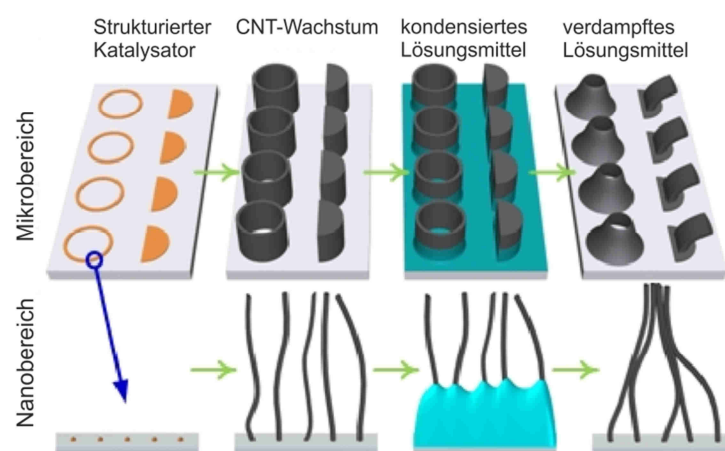


Abb. 52: Schematische Darstellung der Umformung von Strukturen durch Kondensation und Evaporation von Lösungsmittel (entnommen und modifiziert aus <sup>[106]</sup>).

Der Lösungsmitteldampf kondensiert an dem kälteren Substrat und benetzt die CNT-Strukturen. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bleiben verdichtete Strukturen zurück. Dieses Verdichten führt zu einer Umformung der Strukturen. Diese Methode führt zu einer kontrollierten Umformung, während das Eintauchen der Strukturen in das Lösungsmittel zu einem Zusammenbruch der Struktureinheiten führt.

In den eigenständig durchgeführten Experimenten soll aber auf die Verwendung von Lösungsmitteln komplett verzichtet werden. Die Manipulation der Strukturen soll nur durch eine Gasphasenreaktion erfolgen. In diesem Fall wurde eine Sauerstoffplasmabehandlung durchgeführt. Im Nachfolgenden wird gezeigt, inwieweit eine Verformung möglich ist, welche Formen entstehen können und wie es zu dieser Formgebung kommt. Danach werden die Ergebnisse aus den Feldemissionsuntersuchungen vorgestellt und diskutiert.

## 1.5 Ergebnisse und Diskussion

Für die Manipulation der Strukturformen mittels Sauerstoffplasma wurden blockartige Strukturen von vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren mit den Maßen von  $375\ \mu\text{m} \times 375\ \mu\text{m}$  verwendet. Dabei wurden die Höhen der Blöcke sowie die Parameter der Plasmaanlage (Sauerstoffgehalt, Leistung des Plasmagenerators, Verweilzeit der Probe im Plasma) variiert. Die eingestellten Parameter sind den jeweiligen Proben zugeordnet. Als Referenz diente eine Probe von Blockstrukturen, die keiner Sauerstoffplasmabehandlung unterzogen wurde. Deren untersuchten Feldemissionseigenschaften werden am Anfang des entsprechenden Ergebnisteils vorgestellt, um einen Vergleich zwischen unbehandelten und behandelten Proben ziehen zu können. Die Feldemissionsuntersuchungen wurden in Kooperation mit der Gruppe von Herrn Prof. Dr. Günter Müller der Universität Wuppertal durchgeführt.

### Infrarot-Spektroskopie:

Wie bereits im Kapitel über die Modifizierbarkeit von Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt wurde, sorgt die Behandlung der Nanoröhren im Sauerstoffplasma für den Einbau von Sauerstoff durch die Bildung funktioneller Gruppen, wie es Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren sein können <sup>[72]</sup>.

Die Funktionalisierung wurde zunächst für die eigenen Proben spezifiziert. Anhand von ganzflächigen Proben, die einem Sauerstoffplasma unterschiedlicher Bedingungen ausgesetzt wurden, konnten mittels ATR-IR-Spektroskopie die Funktionalitäten auf den Nanoröhren nachgewiesen werden. Es wurden ganzflächig bewachsene Proben verwendet, um genügend untersuchbares Ausgangsmaterial für die ATR-IR-Spektroskopie zu erhalten. Die IR-Spektroskopie ist dafür bekannt, dass sie bei der Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren nicht sehr sensitive ist. Deswegen wurden die Parameter für das Plasma so gewählt, dass sie die Maximalwerte für Generatorleistung und Sauerstoffgehalt aufwiesen, um einen eindeutigen Effekt der Plasmabehandlung im IR-Spektrum zu erhalten. Es konnten bei  $1750\ \text{cm}^{-1}$  ( $\nu\ \text{C=O}$ ), bei  $1560\ \text{cm}^{-1}$  ( $\nu\ \text{C=C}$ ) und bei  $1180\ \text{cm}^{-1}$  ( $\nu\ \text{C-O}$ ) IR-aktive Schwingungsmoden identifiziert werden <sup>[74]</sup> <sup>[75]</sup>. Die Ergebnisse der Charakterisierung durch IR- und Ramanspektroskopie sowie die Parameter der Plasmabehandlung sind in Abb. 53 zusammengefasst.

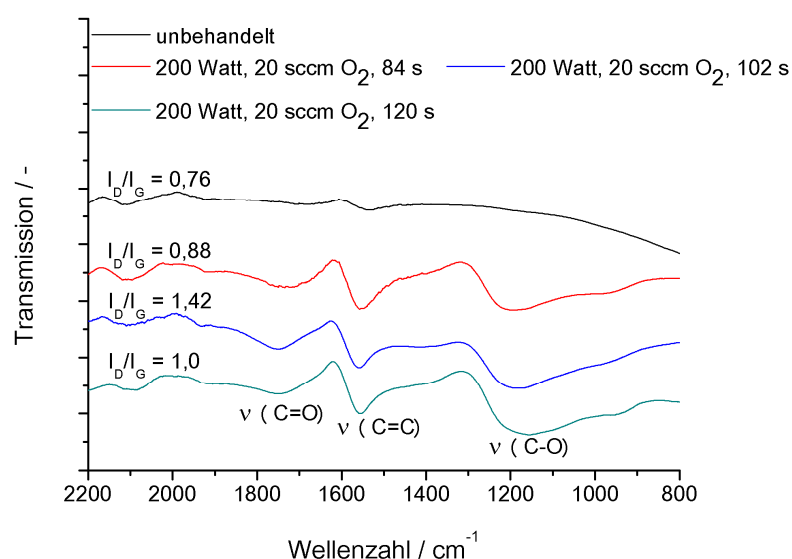


Abb. 53: IR-Spektren von sauerstoffplasmabehandelter Kohlenstoffnanoröhren unter verschiedenen Bedingungen. Die Banden bei  $1750\ \text{cm}^{-1}$  und  $1180\ \text{cm}^{-1}$  entsprechen verschiedenen funktionellen Gruppen des Kohlenstoffs. Die ermittelten  $I_D/I_G$ -Verhältnisse aus der Ramanspektroskopie sind den einzelnen Graphen zugeordnet.



Die Blockstrukturen wurden meistens nur bei 50 % der oben genannten Parameter behandelt, da die feinen Strukturen bereits bei geringerer Generatorleistung und Sauerstoffgehalt Veränderungen aufwiesen und bei voller Leistung zerstört wurden.

Beim Vergleich zwischen den IR- und Ramanergebnissen fällt auf, dass sich das IR-Spektrum mit der Funktionalisierungsdauer nicht mehr verändert. Bei den  $I_D/I_G$ -Verhältnissen steigt zunächst der Wert wie erwartet, nimmt dann aber wieder von 1,42 auf 1,0 ab. Das kann damit erklärt werden, dass das Maximum an  $sp^3$ -Hybridsierungen, hervorgerufen durch Funktionalisierungen, erreicht ist. Beim weiteren Verbleib der Probe im Sauerstoffplasma werden nun keine funktionellen Gruppen mehr gebildet, sondern es kommt zu einem Abbau der Probe und damit auch wieder zu einem Abfall des  $I_D/I_G$ -Wertes. Mit dem Abbau der Wände sinkt die Intensität der D-Bande, die abhängig von der Wandanzahl ist.

### 1.5.1 Umformung von Blockstrukturen mittels Gasphasenreaktion

Für die Umformungen wurden Blöcke mit den Höhen 430  $\mu\text{m}$ , 620  $\mu\text{m}$  und 1050  $\mu\text{m}$  verwendet. In Abb. 54 sind Blöcke mit ca. 430  $\mu\text{m}$  Höhe gezeigt. Jedes der vier rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt eine Probe bei unterschiedlichem Verbleib (90 s- 162 s) im Sauerstoffplasma.

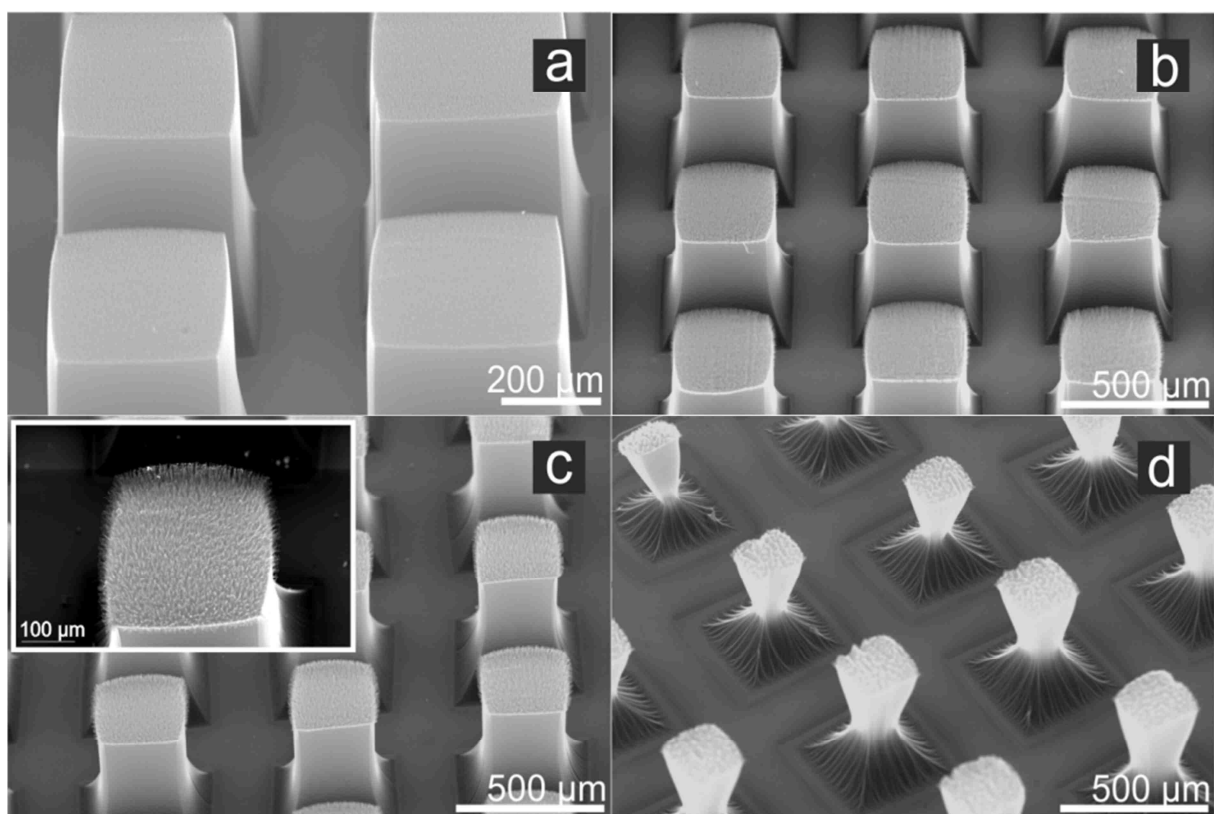


Abb. 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sauerstoffplasmabehandelter Blockstrukturen mit einer Ausgangshöhe von 430  $\mu\text{m}$ . a) 140 Watt, 10 sccm  $\text{O}_2$  für 90 s ( $I_D/I_G = 1,41$ ), b) 140 Watt, 10 sccm  $\text{O}_2$  für 114 s ( $I_D/I_G = 1,58$ ), c) 120 Watt, 10 sccm  $\text{O}_2$  für 150 s ( $I_D/I_G = 1,52$ ), d) 120 Watt, 10 sccm  $\text{O}_2$  für 162 s ( $I_D/I_G = 1,94$ ).

Die Blöcke werden mit zunehmender Funktionalisierungsdauer immer mehr im unteren Drittel eingeschnürt, was besonders bei Vergleich von Abb. 54 c und d deutlich wird. Gleichzeitig steigt der  $I_D/I_G$ -Wert von 1,41 auf 1,94 an, was für eine Funktionalisierung in Form von Defekten spricht. Bei jeder der Strukturen ist auf der Blockoberfläche ein spitzes Zulaufen von einzelnen CNT-Bündeln zu verzeichnen (s. eingefügtes Bild, Abb. 54 c), welches für die Probe mit 120 Watt und 10 sccm  $O_2$  für 150 s (s. Abb. 54 c) ein Maximum erreicht. Die Veränderung der Oberfläche von Proben mit vertikaler Anordnung von Kohlenstoffnanoröhren ist bereits schon bekannt. Diese können z. B. durch die Funktionalisierung mit Thiolen in der Gasphase oder in Lösung erreicht werden <sup>[107]</sup>. Aufgrund der interessanten Oberflächenstruktur wurde die Probe aus Abb. 54 c für die Untersuchungen der Feldemissionseigenschaften ausgesucht.

In einer weiteren Vorgehensweise wurden Blöcke in der Höhe von 620  $\mu m$  wie zuvor einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Generatorleistung und Verweilzeit im Plasma sind der Abbildungsunterschrift zu entnehmen. Durch die Variation der Blockhöhe zeigten die Blöcke ein ganz anderes Verhalten während der Plasmabehandlungen mit Sauerstoff als die Blöcke mit einer Höhe von 430  $\mu m$ . Dieser zu beobachtende Effekt ist in Abb. 55 dargestellt.

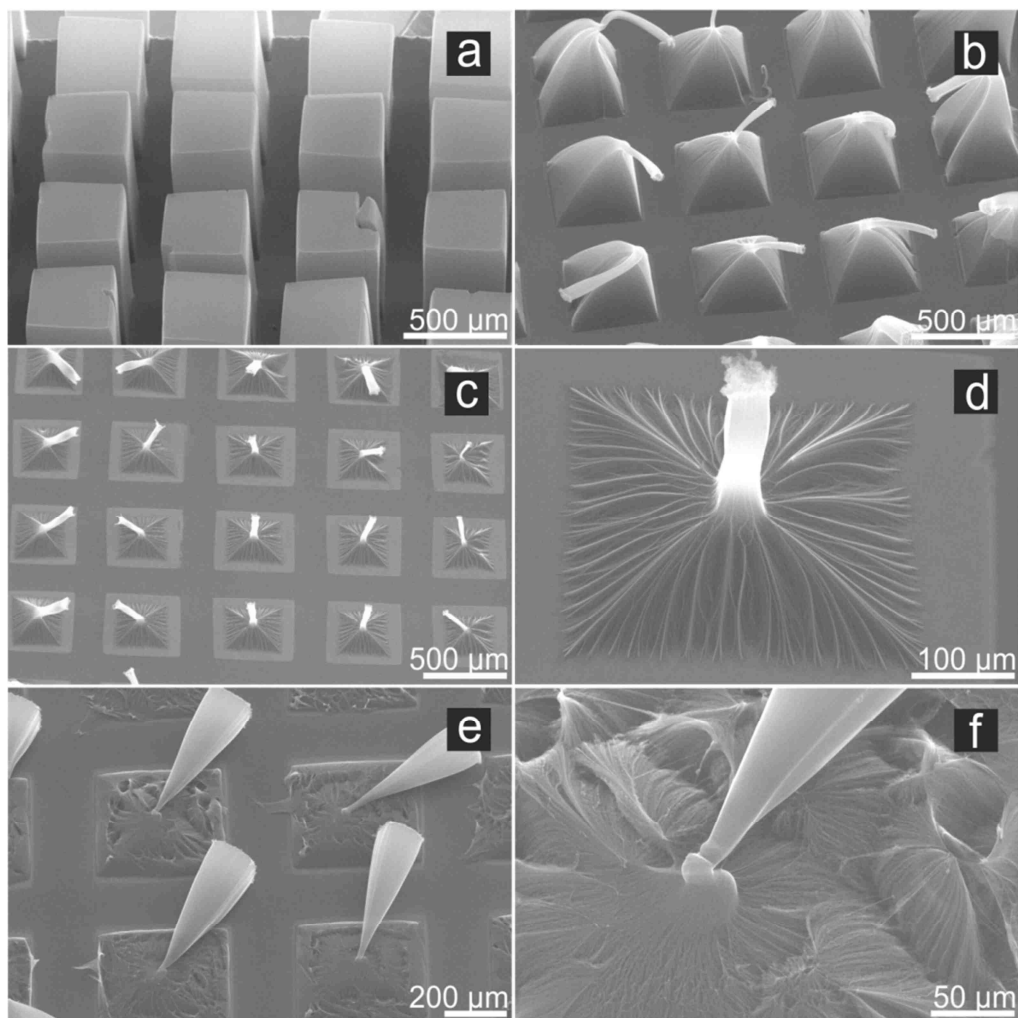


Abb. 55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sauerstoffplasmabehandelter Blockstrukturen aus gleicher Synthese mit einer Ausgangshöhe von 620  $\mu m$ . a) unbehandelte Probe ( $I_D/I_G = 0,69$ ), b) 100 Watt, 10 sccm  $O_2$  für 102 s ( $I_D/I_G = 1,77$ ), c) 100 Watt, 10 sccm  $O_2$  für 150 s ( $I_D/I_G = 1,70$ ), d) stellt die Vergrößerung von c) dar, e) 200 Watt, 10 sccm  $O_2$  für 102 s ( $I_D/I_G = 1,72$ ), f) stellt die Vergrößerung von e) dar.

Durch die Behandlungen im Sauerstoffplasma wurde es möglich gemacht den oberen Teil der Blöcke stark einzuschnüren und den oberen Teil zu verjüngen, wobei eine runde Form entstand. Nur der untere Teil des Blocks blieb in quadratischer, unveränderter Form erhalten. Im Vergleich zu der unbehandelten Probe (s. Abb. 55 a) zeigt die Struktur aus Abb. 55 b einen pyramidalen Grundkörper. Wird die Verweilzeit im Plasma noch weiter erhöht, so wird diese pyramidale Form weitgehend abgebaut (s. Abb. 55 c, d).

Bei Erhöhung der Generatorleistung auf 200 Watt wurde der pyramidale Grundkörper vollständig zerstört und die Struktur damit instabil, was zu einem Verkippen der Spitze kam (s. Abb. 55 e, f). Die Abnahme des  $I_D/I_G$ -Verhältnisses von 1,77 auf 1,70 der Probe aus Abb. 55 c, d ist dem beginnenden Abbau der Strukturen zuzuordnen. Da diese Probe mit Sicherheit den maximalen Funktionalisierungsgrad erreicht hat, wurde diese Probe für weitere Feldemissionsuntersuchungen ausgewählt.

Mit der nachfolgenden Abb. 56 soll die Umformung von Abb. 55 a zu Abb. 55 b verdeutlicht werden. Durch geeignete Experimente war es möglich den Verlauf der Verformung darzustellen. Dabei wurde bei konstanter Leistung (100 Watt) und konstantem Sauerstoffstrom (10 sccm) gearbeitet. Die Zeitintervalle der Inkubation wurden auf 90 s, 96 s, 102 s und 120 s gesetzt (s. Abb. 56 b, d, e, g). Als Vergleich ist auch hier wieder eine unbehandelte Probe abgebildet (s. Abb. 56 a).

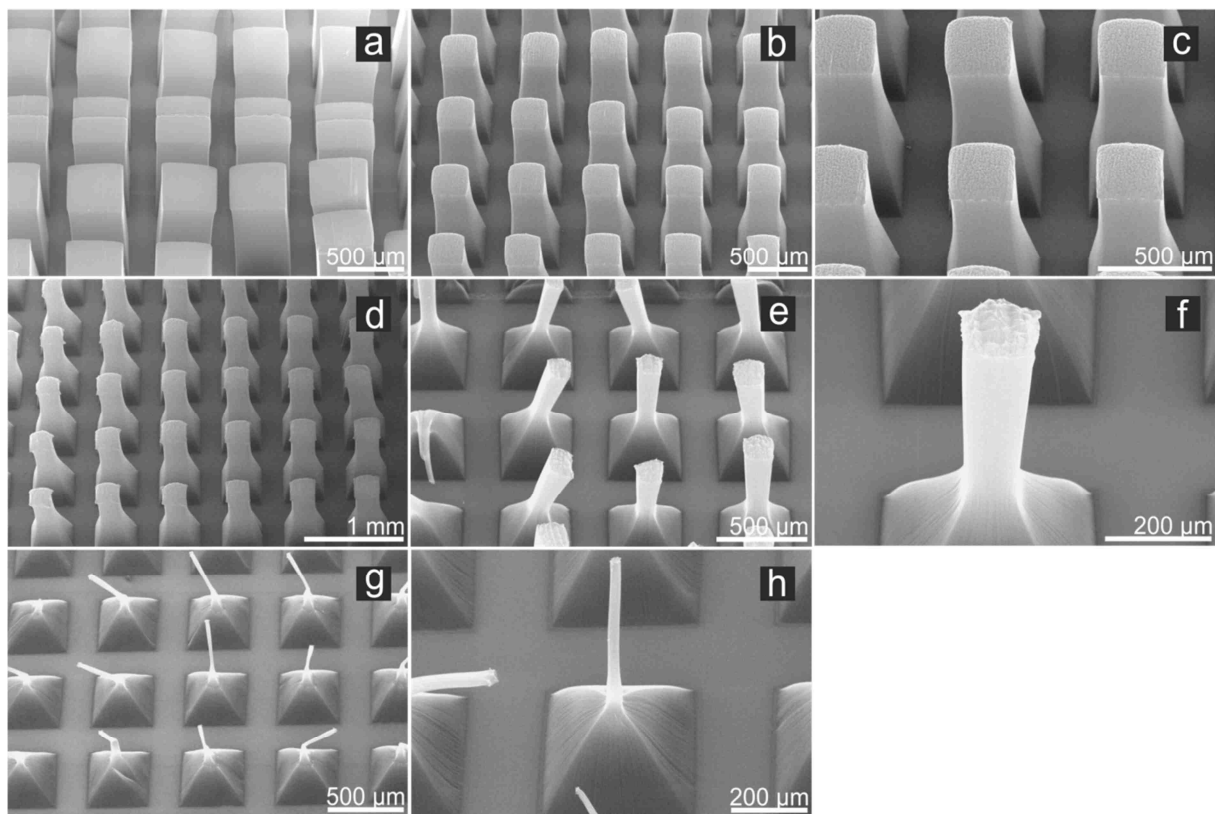


Abb. 56: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sauerstoffplasmabehandelter Blockstrukturen mit einer Ausgangshöhe von 560 µm. a) unbehandelte Probe als Referenz ( $I_D/I_G = 0,73$ ) b) 100 Watt, 10 sccm  $O_2$  für 90 s ( $I_D/I_G = 1,45$ ), c) stellt die Vergrößerung von b) dar, d) 100 Watt, 10 sccm  $O_2$  für 96 s ( $I_D/I_G = 1,57$ ), e) 100 Watt, 10 sccm  $O_2$  für 102 s ( $I_D/I_G = 1,43$ ), f) stellt die Vergrößerung von e) dar, g) 100 Watt, 10 sccm  $O_2$  für 120 s ( $I_D/I_G = 1,49$ ), h) stellt die Vergrößerung von g) dar.

Eindeutig ist eine schrittweise Einschnürung der Blöcke von der Mitte ausgehend zu beobachten, die mit der sukzessiven Erhöhung der Inkubationszeit im Sauerstoffplasma einhergeht. Dadurch entsteht die pyramidale Form (s. Abb. 56 c, d), bevor sich dann im abschließenden Schritt der obere Teil verjüngt und den runden Auslauf bildet (s. Abb. 56 g + h). Feldemissionsuntersuchungen waren an Proben, wie sie in Abb. 56 g gezeigt sind, geplant, konnten aber im Zeitrahmen der Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Um Auswirkungen der Höhe der CNT-Blockstrukturen für die unterschiedlichen Verformungen zu untersuchen, wurden bei den nächsten Experimenten Blöcke von ca.  $1050\ \mu\text{m}$  verwendet. Wie bei den Experimenten zuvor, wurde auch hier die Leistung des Generators auf 100 Watt begrenzt, um die eventuelle Umformung der Blöcke schrittweise dokumentieren zu können. Die Ergebnisse aus den Experimenten sind in Abb. 57 in Form von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dokumentiert.

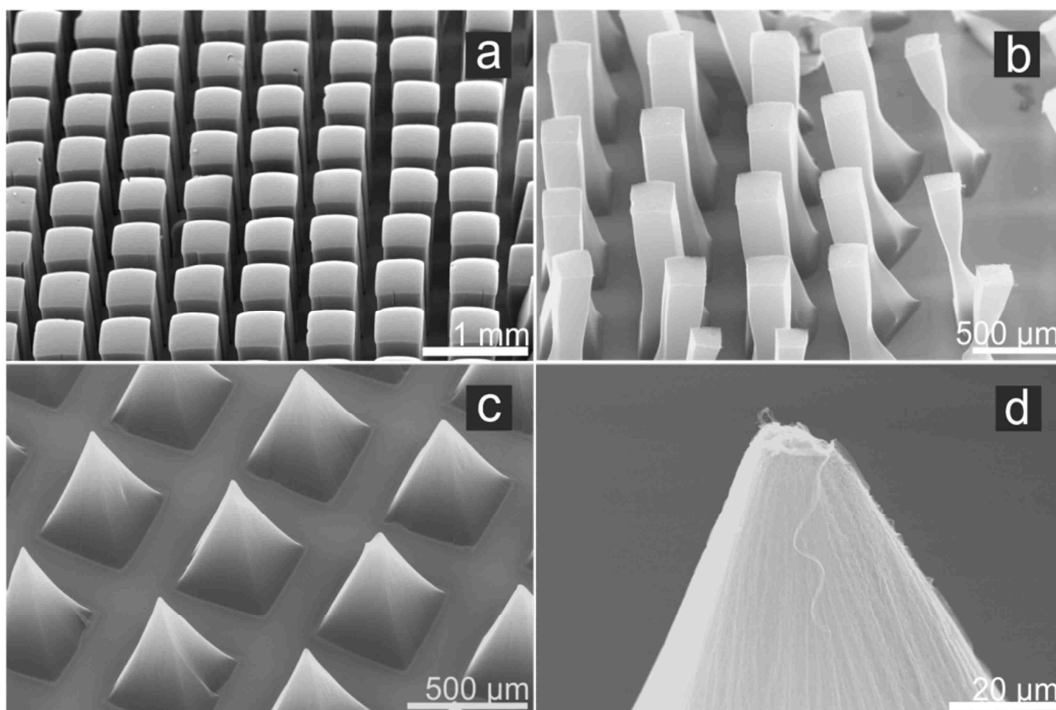


Abb. 57: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sauerstoffplasmabehandelter Blockstrukturen aus gleicher Synthese mit einer Ausgangshöhe von  $1050\ \mu\text{m}$ . a) unbehandelte Probe als Referenz ( $I_D/I_G = 0,72$ ), b) 100 Watt, 10 sccm  $\text{O}_2$  für 42 s ( $I_D/I_G = 1,49$ ), c) 100 Watt, 10 sccm  $\text{O}_2$  für 72 s ( $I_D/I_G = 1,69$ ), d) stellt dabei die Vergrößerung von c) dar.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen eindeutig, dass eine wesentliche Verjüngung der Blockstrukturen in der Mitte bei 42 s Behandlungszeit stattgefunden hat (s. Abb. 57 b). Nach der Behandlung für 72 s im Plasma blieben nur noch pyramidenförmige Reste der Strukturen zurück. Zwischen den Verweilzeiten von 42 s und 72 s konnte ein kurzes Aufleuchten der Strukturen beobachtet werden. Aus den Beobachtungen und den REM-Aufnahmen kann gefolgert werden, dass durch die Einschnürung der Blöcke, diese in zwei Abschnitte unterteilt werden. Das Aufglühen zeigt einen lokalisierten Verbrennungsvorgang an der Verengung an, wodurch die beiden Abschnitte voneinander getrennt werden und der obere Teil von dem Gasstrom in der Reaktionskammer abtransportiert wird. Aufgrund der pyramidalen Formgebung, die mit einer weiteren Variation der

Höhe der CNT-Blöcke erreicht werden konnte, wurde die Probe aus Abb. 57 c für weitere Feldemissionsuntersuchungen verwendet.

### 1.5.2 Feldemissionseigenschaften der umgeformten Blockstrukturen

Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse aus den Feldemissionseigenschaften in der Reihenfolge der oben vorgestellten Strukturformen gezeigt. Damit eine bessere Zuordnung der Feldemissionseigenschaften zu den einzelnen Strukturen möglich ist, wurde die jeweilige Struktur immer in die Abbildungen integriert.

#### Probe 580 $\mu\text{m}$ (Referenz):

Zunächst wurden die Feldemissionseigenschaften von unbehandelten Blöcken mit einer Länge von 580  $\mu\text{m}$  untersucht. Für die Untersuchungen wurden drei Emitter bei einem Anodendurchmesser von 150  $\mu\text{m}$  und einem Anodenabstand von 25 – 40  $\mu\text{m}$  vermessen. Nachfolgend sind in Abb. 58 beispielhaft eine I(U)-Kennlinie für Emitter 1, der daraus resultierende Fowler-Nordheim-Plot für Emitter 1 und eine Stabilitätsmessung über die Zeit für Emitter 2 zusammengefasst. Eine Stabilitätsmessung wurde ausschließlich für Emitter 2 angefertigt. Die I(U)-Kennlinien aller vermessen Emitter ergaben vergleichbare Kurvenverläufe. Die Pfeile mit der Nummerierung sind als Hilfestellung für die Leserichtung der Messdaten eingezeichnet.

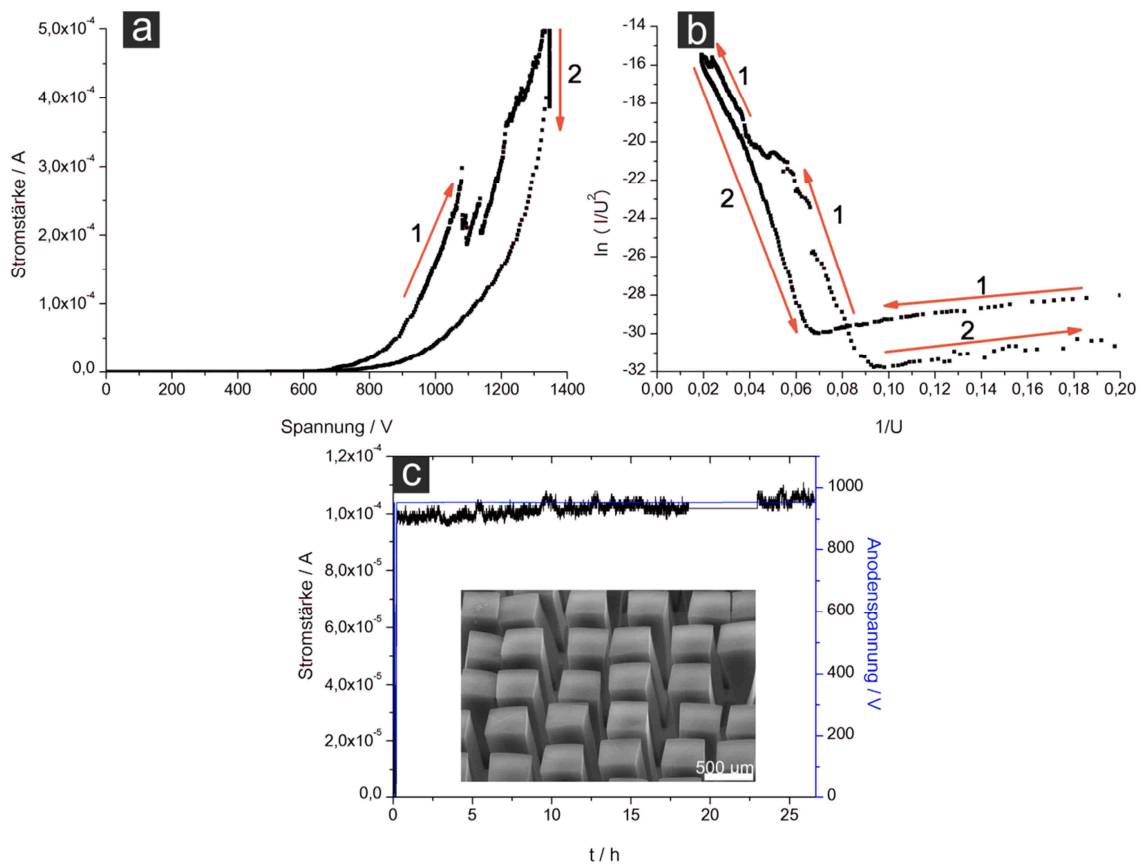


Abb. 58: Ergebnisse aus den Feldemissionsmessungen für zwei Emitter einer unbehandelten Probe. a) I(U)-Kennlinie für Emitter 1, b) aus der I(U)-Kennlinie resultierender FN-Plot für Emitter 1, c) Stabilitätsmessung des Emitters 2 über die Zeit von über 25 Stunden mit der dazugehörigen Blockstruktur. Die orangefarbenen Pfeile geben die Leserichtung der Messdaten an. Für Emitter 1 konnte der Feldüberhöhungsfaktor zu 327 und für Emitter 2 zu 439 bestimmt werden.



So konnte für Emitter 1 ein Feldüberhöhungsfaktor von 327 und für Emitter 2 ein Wert von 439 bestimmt werden. Der Felderhöhungsfaktor von Emitter 3 lag mit 375 im Bereich der anderen beiden Werte. Für die Reproduzierbarkeit der Proben spricht ein sehr homogener  $E_{ON}$ -Wert von  $0,4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  für alle Emitter und der geringe Wert für gute Emittereigenschaften. Bei der  $I(U)$ -Kennlinie fällt auf, dass in einem Bereich von 700 V die Stromstärke linear ansteigt (Pfeil 1), wenn die Schwankungen vernachlässigt werden. Es wird kein Sättigungswert für die Stromstärke erreicht. Bei der Herunterregelung der Spannung nimmt die Stromstärke, wenn jetzt auch nicht mehr linear, wieder ab (Pfeil 2). Die gute Stabilität der Probe kann mit der Stabilitätsmessung über 25 Stunden bestätigt werden.

#### Probe $430 \mu\text{m}$ :

Da die spitzzulaufenden CNT-Bündel auf den Blockoberflächen vereinzelt und räumlich getrennt voneinander vorliegen, liegt es nahe, dass diese auch als einzelne Emitter fungieren könnten. Um das zu überprüfen, wurde mit dem FERM ein so genanntes Spannungsbild („ $U$ -mapping“) bei einer konstanten Stromstärke von 1 nA und bei zwei unterschiedlichen Auflösungen der Probe aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 59 gezeigt.

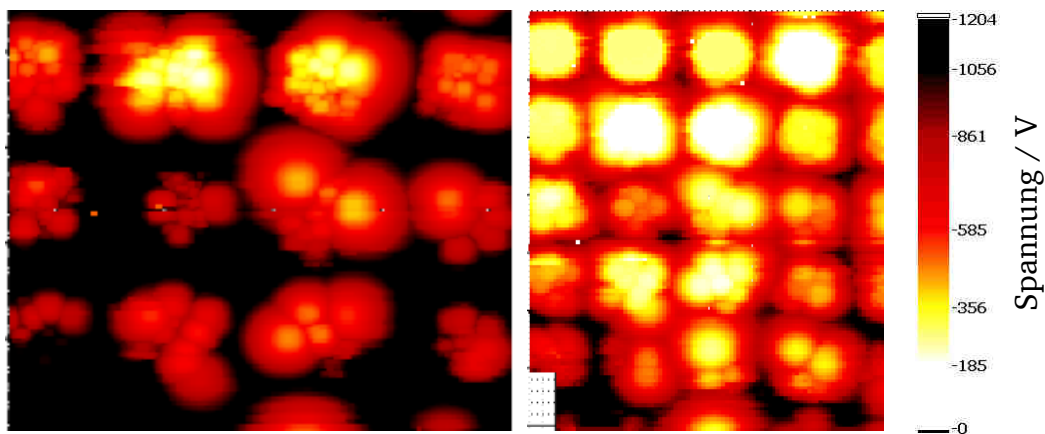


Abb. 59: Spannungsabbild der plasmamodifizierten CNT-Blöcke aus Abb. 54 c bei einer konstanten Stromstärke von 1 nA. Links zeigt eine Abbildung mit einer Fläche von  $2,3 \times 2,3 \text{ mm}$  und rechts in niedrigerer Auflösung von  $2,7 \times 3,6 \text{ mm}$ .

Die Übersichtsaufnahme (s. Abb. 59, rechts) zeigt ein Abfall der Spannung von oben nach unten. Während die ersten Blöcke noch gut im Spannungsbild abgebildet werden können, nimmt die klare Darstellung der Blöcke nach unten hin deutlich ab. Das wird dem Höhenunterschied der Blöcke zugeordnet, da hier der Abstand zwischen Kathode und Anode größer wird und demnach die Spannung abnehmen muss. Trotz Unterschieden zeigt die höhere Auflösung (Abb. 59, links) eindeutig, dass auf manchen Blöcken nur vier bis acht Emitter für die Emission verantwortlich sind. Damit legt die Vermutung nahe, dass diese spitzzulaufenden CNT-Bündel für die teilweise nur lokalisierte Emission verantwortlich sind. Für die nachfolgenden Proben wurde die Aufnahme des Spannungsbildes verworfen, da die Höhe der einzelnen Strukturen noch mehr variierte.

Um das Emissionsverhalten einzelner Blöcke zu untersuchen, wurde mit Anoden in unterschiedlichen Durchmessern (150  $\mu\text{m}$  und 362  $\mu\text{m}$ ) gearbeitet. Aus den Messdaten konnte der maximale Wert der Stromstärke  $I_{\text{max}}$  ermittelt werden. Für die Anode mit einem Durchmesser von 150  $\mu\text{m}$  wurden vier unterschiedliche Blöcke mit maximal zwei unterschiedlichen, lokalen Punkten vermessen. Für  $I_{\text{max}}$  konnten dabei Werte zwischen 30 und 200  $\mu\text{A}$  erreicht werden. Für 200  $\mu\text{A}$  und einem Anodenabstand zur Probe von 38  $\mu\text{m}$  wurde der Feldüberhöhungsfaktor  $\beta$  zu 471 ( $E_{\text{ON}} = 8 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) bestimmt. Für die Anode von 362  $\mu\text{m}$  und drei vermessenen Blöcken betrug der  $I_{\text{max}}$ -Wert 100 – 200  $\mu\text{A}$ . Hier konnte  $\beta$  für 200  $\mu\text{A}$  und einem Anodenabstand zur Probe von 45  $\mu\text{m}$  zu 1095 ( $E_{\text{ON}} = 6 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) ermittelt werden. Die Messdaten der maximal erreichten Stromstärken von 200  $\mu\text{A}$  für beide Anodendurchmesser sind in Abb. 60 graphisch dargestellt.

Nach den ermittelten Stromstärken wurden zwei Proben auf Langzeitstabilität untersucht (s. Abb. 61). Dazu wurde eine mittlere Stromstärke von 100  $\mu\text{A}$  gewählt. Die Proben wurden durch das Anlegen einer Spannung (746 V für „Probe I“ und 637 V für „Probe II“) auf 100  $\mu\text{A}$  Stromstärke eingestellt. Danach wurden evtl. entstehende Differenzen der Stromstärke über eine Zeitspanne von sechs Stunden dokumentiert. Es konnte ein Abfall auf ca. 80  $\mu\text{A}$  verzeichnet werden, wobei der Abfall von Probe „II“ wesentlich stärker ausgeprägt war.

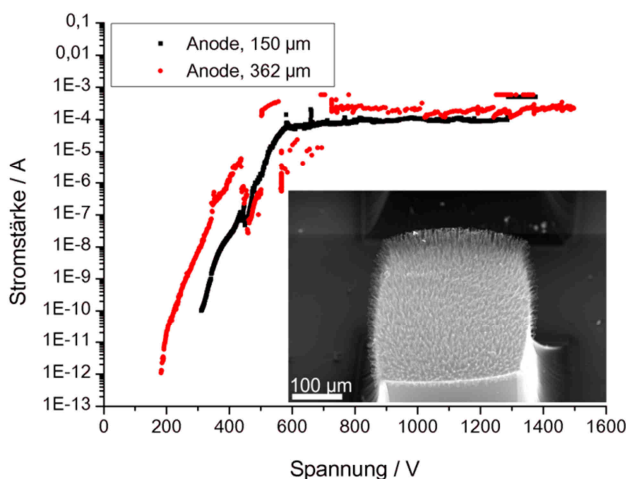


Abb. 60: I(U)-Kennlinie für zwei Emittoren, die bei einem Anodendurchmesser von 150 bzw. 365  $\mu\text{m}$  vermessen wurden mit einer REM-Aufnahme der dazugehörigen Probe.

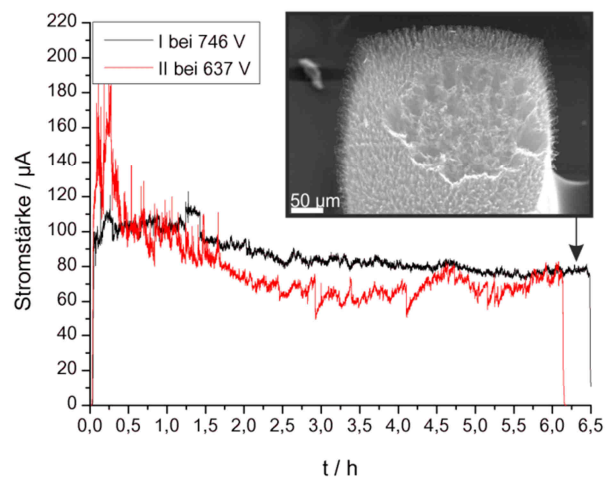


Abb. 61: Feldemissionsstabilitätsmessungen für zwei Proben mit einer Anfangsstromstärke von 100  $\mu\text{A}$  in einem Zeitrahmen von sechs Stunden und einem Anoden-durchmesser von 150  $\mu\text{m}$ . Die REM-Aufnahme zeigt die Veränderung der Probe nach Beendigung der Messung.

Die Schwankungen in den Stromstärken der einzelnen Proben sind auf die Ungleichmäßigkeit der Emissionen auf der Blockoberseite zurückzuführen. Außerdem wird bei den meisten Proben ein Überschlag bei Sättigung der Stromstärke beobachtet, der mit der Zerstörung oder einer teilweisen Zerstörung des Emitters einhergeht. Dieser bereits bekannte Effekt <sup>[104]</sup> sorgt für eine zusätzliche Inhomogenität, die auch das Absinken von 100  $\mu\text{A}$  auf ca. 80  $\mu\text{A}$  im Stabilitätstest erklärt. Die eingefügte REM-Aufnahme in Abb. 61 zeigt die teilweise zerstörte Oberfläche eines Blocks nach Beendigung der Messung. Durch die Feldemissionsmessungen wurde die charakteristische Anordnung der spitzulaufenden CNT-Bündel flächendeckend abgetragen.



### Probe 620 $\mu\text{m}$ :

Die untersuchte Probe ist in der nachfolgenden Abb. 62 noch einmal vor und nach der Feldemissionsuntersuchung dargestellt. Bereits hier wird deutlich, wie instabil die Probe ist, da sie vollständig zerstört wurde. Die Instabilität wird dem hohen Funktionalisierungsgrad zugeschrieben.

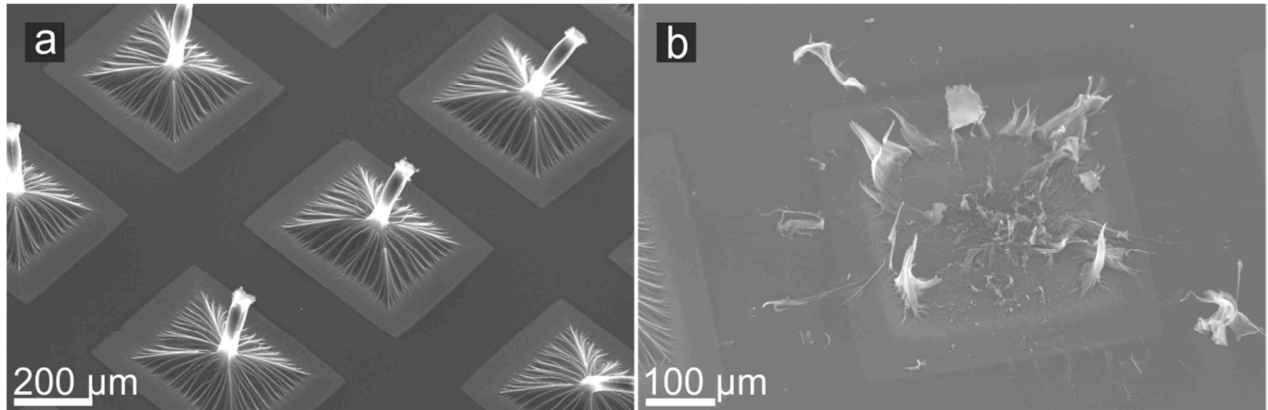


Abb. 62: Herausgegriffene rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der sauerstoffplasmabehandelten Blockstrukturen aus Abb. 55 c, d bei einer Leistung von 100 Watt, 10 sccm  $\text{O}_2$  und einer Inkubationszeit von 150 s. Das  $I_D/I_G$  -Verhältnis liegt bei 1,70. a) Struktur vor der Feldemissionsmessung, b) Struktur nach der Feldemissionsmessung.

In Abb. 62 a ist in der Übersichtsaufnahme die einheitliche Ausrichtung der Probenspitzen eindeutig zu erkennen. Obwohl die untersuchten Emitter vollständig während der Feldemissionsmessung zerstört wurden (s. Abb. 62 b), konnte für alle drei Emitter ein Feldüberhöhungsfaktor bestimmt werden. In Abb. 63 sind die Messwerte für die durchgeführten Messungen zusammengefasst. Die nummerierten Pfeile sind als Hilfestellung für die Leserichtung der Messdaten eingezeichnet.

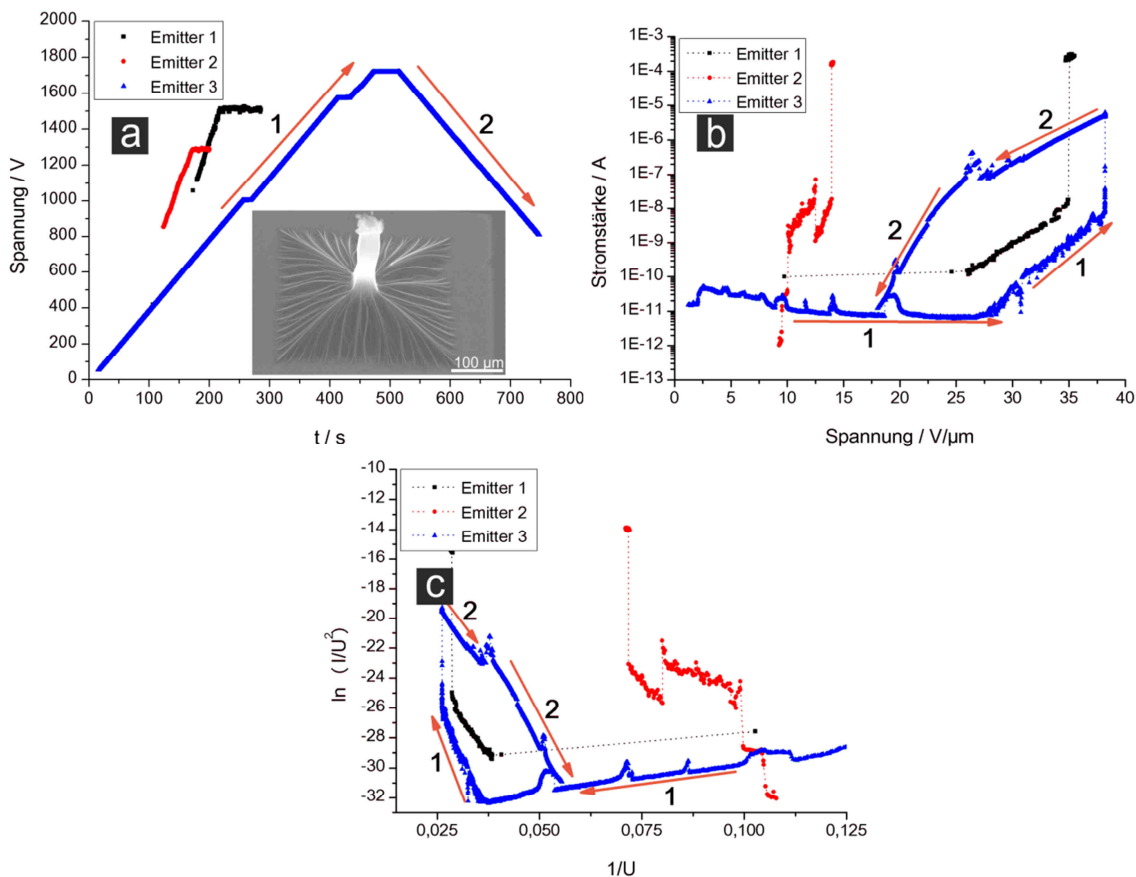


Abb. 63: Ergebnisse aus den Feldemissionsmessungen für drei Emitter der Probe bei einer Leistung von 100 Watt, 10 sccm O<sub>2</sub> und einer Inkubationszeit von 150 s aus Abb. 62. a)  $I(t)$ -Kennlinie, b)  $I(U)$ -Kennlinie, c) aus der  $I(U)$ -Kennlinie resultierender FN-Plot. Die orangefarbenen Pfeile geben die Leserichtung der Messdaten am Beispiel von Emitter 3 an. Für Emitter 1 konnte der Feldüberhöhungsfaktor zu 201, für Emitter 2 zu 760 und für Emitter 3 bei einem Spannungsanstieg zu 107 bzw. bei einem Spannungsabfall zu 168 bestimmt werden.

Insgesamt wurden drei Emitter vermessen. Für jeden der Emitter wurde eine Spannungsmessung in Abhängigkeit der Zeit (s. Abb. 63 a) und eine  $I(U)$ -Kennlinie (s. Abb. 63 b) ermittelt. Aus der  $I(U)$ -Kennlinie konnte dann der Fowler-Nordheim-Plot (s. Abb. 63 c) angefertigt und der Feldüberhöhungsfaktor für alle drei Emitter bestimmt werden. In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die Faktoren mit den dazugehörigen Anodendurchmessern und Anodenabständen aufgelistet. Für den „Emitter 3“ wurde die  $I(U)$ -Kennlinie als einzige für den Spannungsanstieg und den Spannungsabstieg gemessen. Die orangefarbenen Pfeile mit den Ziffern „1“ und „2“ dienen zur Orientierung der Leserichtung der Messdaten und sind in allen drei Abbildungen äquivalent.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Messparameter für die drei getesteten Emitter und den ermittelten Werte für den Feldüberhöhungsfaktor  $\beta$ .

Emitter	Anodendurchmesser / $\mu\text{m}$	Anodenabstand $z$ / $\mu\text{m}$	$\beta$ / -	$E_{\text{ON}} / \text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$
1	140	43	201	2,7
2	140	92	760	9,5
3a / 3b	150/150	45/45	107/168	4,7/4,7

Für alle drei Emitter konnte eine maximale Stromstärke von  $10\ \mu\text{A}$  verzeichnet werden, bevor die Strukturen zerstört wurden. Aus Abb. 63 c wird ersichtlich, dass alle drei Emitter Fowler-Nordheim-Verhalten zeigten und ein Feldüberhöhungsfaktor bestimmt werden konnte. Aus Tabelle 3 wird ersichtlich, dass für „Emitter 1“ und „Emitter 3“ ähnliche Werte für den Feldüberhöhungsfaktor mit 201 bzw. 107 und 169 ( $E_{\text{ON}} = 4,7\ \text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) ermittelt werden konnten. Durch einen äquivalenten Anodenabstand und Anodendurchmesser sind diese Proben vergleichbar und liefern reproduzierbare Werte für den Feldüberhöhungsfaktor. Aus Gründen höherer Stabilität konnte für „Emitter 3“ eine Messung bei Spannungsanstieg und Spannungsabfall durchgeführt werden, was bei den anderen beiden Proben („Emitter 1“ und „Emitter 2“) nicht möglich war. Für diese beiden Emitter konnte nur eine Stabilität von unter 300 s festgestellt werden. Dennoch lieferte „Emitter 2“ einen recht hohen Feldüberhöhungsfaktor von 760 im Vergleich zu den anderen beiden Emitttern. Hier wurde der Anodenabstand auf den doppelten Wert, auf  $92\ \mu\text{m}$ , gesetzt. Es fällt auf, dass die Einsatzfeldstärke  $E_{\text{ON}}$  mit  $9,5\ \text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  im Gegensatz zu den beiden anderen doppelt bzw. dreifach so hoch ist, was mit dem Anodenabstand zusammenhängen könnte.

#### Probe 1050 $\mu\text{m}$ :

Insgesamt wurden sieben verschiedene Emitter mit der pyramidalen Form untersucht. Der Bereich der erreichten Werte für  $I_{\text{max}}$  lag zwischen  $2\ \mu\text{A}$  und  $600\ \mu\text{A}$ . Trotz der Instabilität der Proben und nur dem häufigen Erreichen von  $2\ \mu\text{A}$  konnten Werte für den Feldüberhöhungsfaktor  $\beta$  bis zu 960 erreicht werden. Die dazugehörige  $I(U)$ -Kennlinie und der FN-Plot sind in Abb. 64 dargestellt.

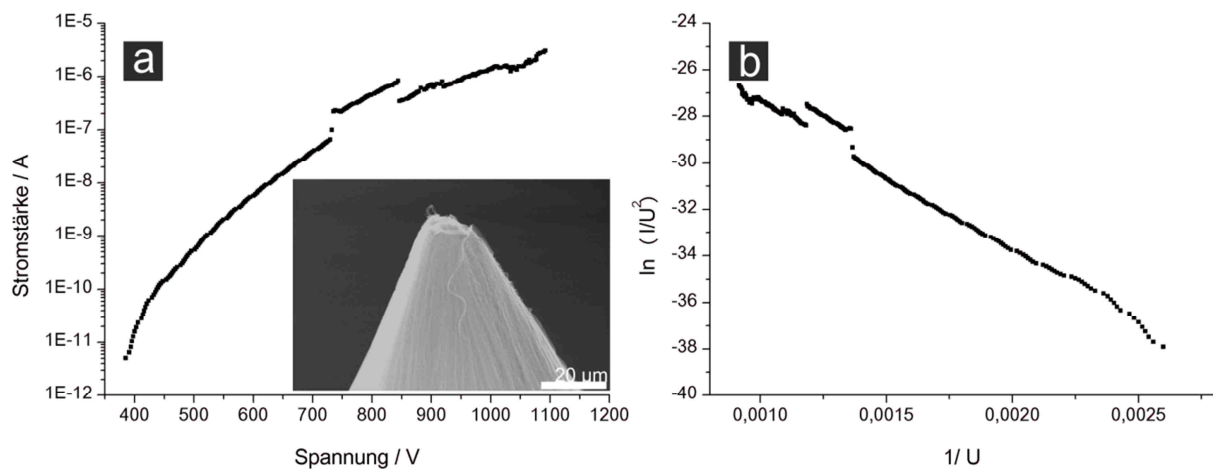


Abb. 64: Ergebnisse auf den Feldemissionsuntersuchungen eines Emitters. Über die experimentell bestimmte  $I(U)$ -Kennlinie (a) kann der FN-Plot (b) dargestellt und der Feldüberhöhungsfaktor bestimmt werden. Dieser lag bei 960 bei einem Anodendurchmesser von  $150\ \mu\text{m}$ .

Bei einem weiteren Emitter der gleichen Probe konnte für einen relativ hoch erreichten  $I_{\text{max}}$ -Wert von  $400\ \mu\text{A}$  eine Stabilitätsmessung von über 20 min durchgeführt werden. Der Feldüberhöhungsfaktor  $\beta$  konnte zu 960 ( $E_{\text{ON}} = 6\ \text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) bei einem Anodenabstand von  $20\ \mu\text{m}$  bestimmt werden. Damit liegen die Faktoren  $\beta$  und  $E_{\text{ON}}$  in der Größenordnung der zuvor bestimmten Parameter aus der Blockstruktur mit den spitzzulaufenden CNT-Bündeln auf der Blockoberfläche. In Abb. 65 sind die  $I(U)$ -Kennlinie, der dazugehörige FN-Plot und die Stabilitätsmessung zusammengefasst.

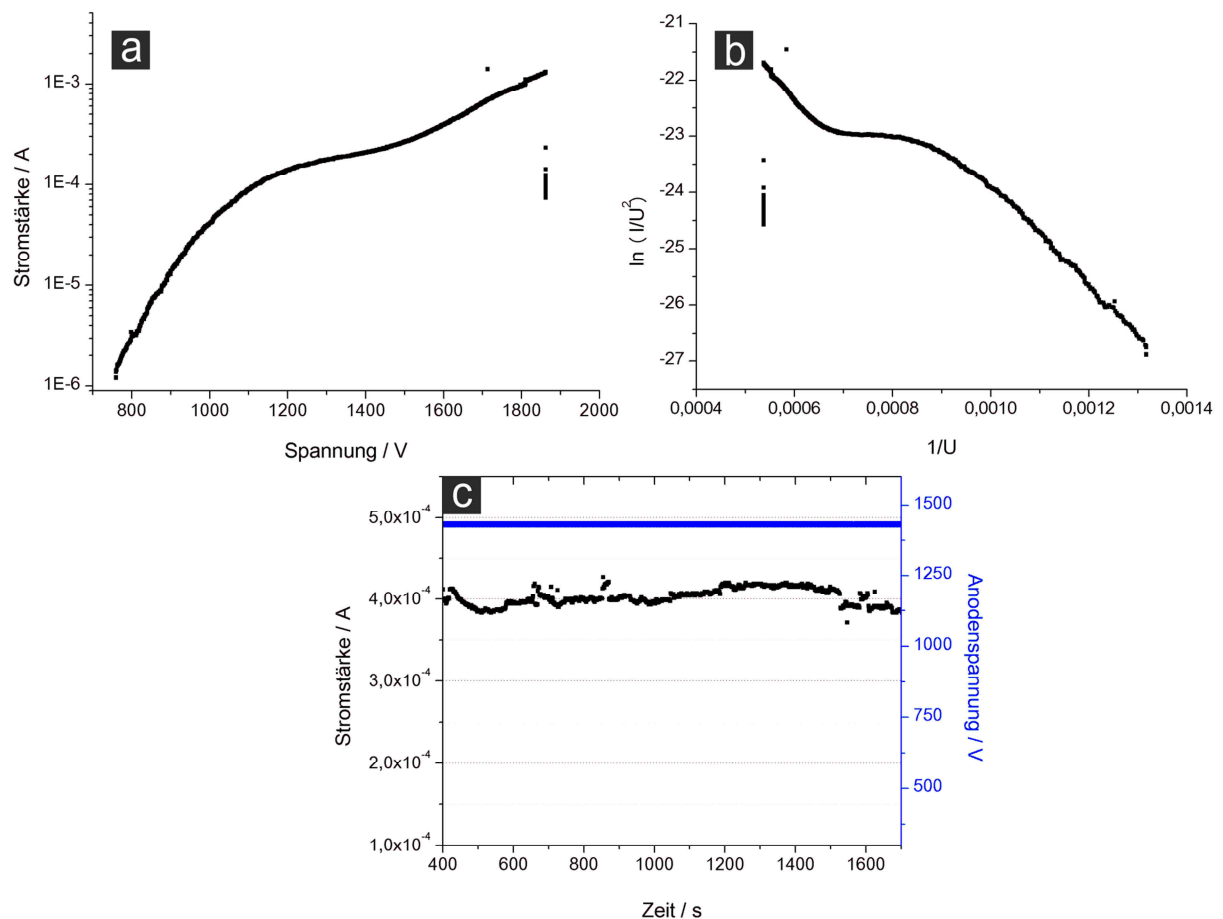


Abb. 65: Ergebnisse auf den Feldemissionsuntersuchungen eines Emitters. Über die experimentell bestimmte I(U)-Kennlinie (a) kann der FN-Plot (b) dargestellt und der Feldüberhöhungsfaktor bestimmt werden. Dieser lag bei 960 bei einem Anodendurchmesser von 150  $\mu\text{m}$ . Mit einer Anfangsstromstärke und einem Anodendurchmesser von 150  $\mu\text{m}$  konnte eine Feldemissionsstabilitätsmessung in einem Zeitrahmen von 20 min durchgeführt werden (c).

Der plötzliche Abfall der I(U)-Kennlinie resultiert aus der am Anfang genannten Instabilität der Proben. Durch die Zerstörung der Struktur (s. Abb. 66) während der Messung kommt es zu einem plötzlichen Abbruch der elektrischen Feldemission.

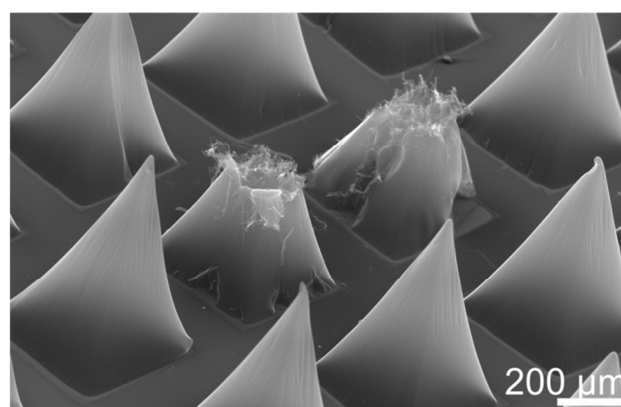


Abb. 66: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer pyramidalen Struktur nach der Feldemissionsmessung.

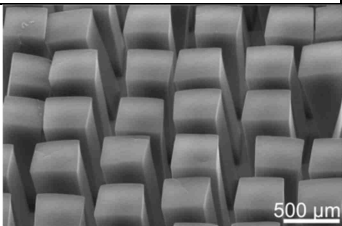
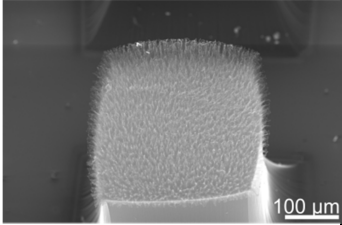
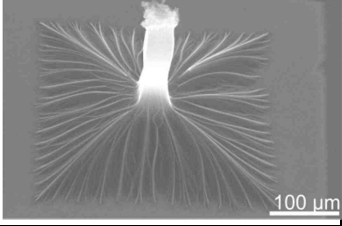
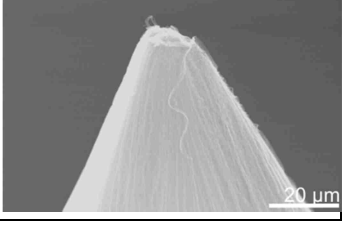
---

Der weitgefasste Bereich an erreichten  $I_{\max}$ -Werten könnte seinen Ursprung in den vereinzelnden CNT-Bündeln an der Spitze der Pyramiden haben, welche in Abb. 57 d gut zu erkennen sind. Durch die zufällige Ausrichtung dieser Bündel von Kohlenstoffnanoröhren, die entweder enganliegend sein kann, oder in den Raum zeigt, wird die Geometrie des Emitters verändert. Während REM-Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass diese Bündel sehr sensitiv auf den Elektronenstrahl reagieren und mit diesem in Wechselwirkung treten, welche sich in Form von Vibrationen und Bewegungen gezeigt haben. Übertragen auf die Feldemissionsmessung werden durch die Umorientierung der Bündel während der Messung entweder nicht-konstante Werte erhalten, oder je nach Form nach der Umorientierung der Bündel verschiedene Werte. Auch eine längere Verweilzeit im Sauerstoffplasma konnte diese Bündel nicht rückstandslos entfernen. Dieses Vorgehen stellte sich als ungeeignet heraus, da die Erhöhung von Zeit, Leistung oder Sauerstoffgehalt zu der Zerstörung der Strukturen führte.

### 1.5.3 Abschließende Diskussion und Fazit der Feldemissionsuntersuchungen

In Tabelle 4 sind alle im Text zuvor vorgestellten Blockstrukturen, deren Feldemissionseigenschaften untersucht wurden, noch einmal zusammengefasst. Zur besseren Visualisierung ist pro Probe noch einmal eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme gezeigt. Neben der Probenhöhe werden noch einmal die Parameter aus der Plasmafunktionalisierung gezeigt und jeder Probe eine Bezeichnung von I-V zugeordnet. Aus den Feldemissionsuntersuchungen sind die wichtigsten Größen wie Anodendurchmesser, Anodenabstand zur Probe, gemessene Einsatzfeldstärke  $E_{ON}$  und der ermittelte Feldüberhöhungsfaktor aufgelistet. Die Messparameter, die in gleicher Farbe unterlegt sind, können zusammengefasst und direkt miteinander in Bezug gesetzt werden.

Tabelle 4: Übersicht der Ergebnisse aus den Feldemissionsuntersuchungen von modifizierten Blockstrukturen (II-IV) durch Sauerstoffplasmabehandlung, sowie einer unbehandelten Probe (I) als Vergleichsmaterial.

Probe	REM	Höhe / $\mu\text{m}$	Plasma			$\varnothing$ Anode / $\mu\text{m}$	Anoden- abstand / $\mu\text{m}$	$E_{ON}$ / $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\beta$
			Power / W	$\text{O}_2$ / sccm	Zeit / s				
I		580	-	-	-	150	25	0,4	385
							25	0,4	439
							25	0,4	359
II		430	120	10	150	150	38	8	471
						362	45	6	1095
III		620	100	10	150	140	43	2,7	200
							45	4,7	700
							92	9,5	760
IV		1050	100	10	72	150	20	6	960

Während bei den unbehandelten CNT-Blöcken Werte für den Feldüberhöhungsfaktor zwischen 359 und 439 (Anodenabstand  $25\ \mu\text{m}$ ) erreicht werden konnten, konnte bei den funktionalisierten Proben unabhängig von der resultierenden Geometrie ein Bereich von 270-960 für einen Anodenabstand von  $20\ \mu\text{m}$  (gelb unterlegt) abgedeckt werden. Bei einem Anodenabstand von  $40\text{-}50\ \mu\text{m}$  reicht der Bereich von 471-1095 (blau unterlegt). Der Feldüberhöhungsfaktor, der hauptsächlich für das



Emissionsverhalten ausschlaggebend ist, konnte durch die neuen Geometrien aufrechterhalten und sogar um den Faktor „2“ gesteigert werden.

Gleichzeitig steigt die Einsatzfeldstärke nach der Sauerstoffplasmabehandlung um den Faktor fünf bis zwanzig an, was für eine Verschlechterung der Emissionseigenschaft spricht. Die Bildung von sauerstoffhaltigen Gruppen innerhalb der Strukturen wird als einer der Hauptgründe dafür vermutet. Untersuchungen an MWNT, die mit Fluorid funktionalisiert wurden, haben gezeigt, dass sich die Feldemissionseigenschaften dadurch steuern lassen. Durch die Fluorierung mit  $\text{CF}_4$ -Plasma<sup>[108]</sup> oder Flusssäure<sup>[109]</sup> werden die Emittereigenschaften zunächst verbessert. Wird die Funktionalisierung aber weiter fortgesetzt, so verschlechtern sich die Eigenschaften wieder und die Einsatzfeldstärken nehmen wieder zu. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen der Feldemission bei verschiedenen Behandlungszeiten im Sauerstoffplasma, wobei es nicht nur zur Verschlechterung der Einsatzfeldstärke kommt, sondern bei ausreichender Funktionalisierung sogar zur Zerstörung der Strukturen während der Feldemissionsmessung.

Gesondert müssen die Messungen der Proben II betrachtet werden, da sie als einzige bei einem Anodendurchmesser von  $362\text{ }\mu\text{m}$  (orange unterlegt) vermessen wurde. Durch die erhöhte Anodenfläche wird vermutet, dass mit einer Anode dieser Art gleichzeitig mehrere der feinen Spitzen auf der Blockoberfläche zur Emission angeregt werden können, wodurch sich der hohe Feldüberhöhungsfaktor von 1095 erklären ließe, der in Summe aller Feldemitter entsteht.

Obwohl die Stabilität der Probe III deutlich geringer als die von Probe IV ist, weist Probe III strukturelle Vorteile auf. Diese sollen anhand von Abb. 67 bei einem Vergleich beider Strukturen erläutert werden.

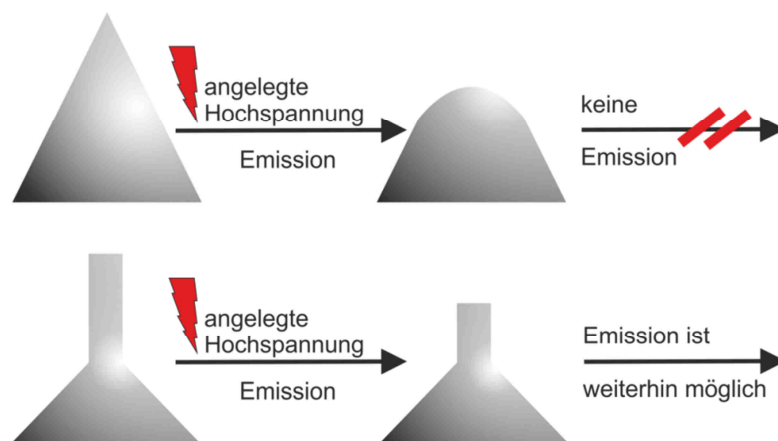


Abb. 67: Schematische Darstellung zweier durch Experimente erreichter CNT-Emittergeometrien. Während in der oberen Variante die Form verändert wird und die Emission ausbleibt, kann in der unteren Variante durch den regelmäßigen Aufbau der Struktur die Emissionsfähigkeit erhalten werden (empfunden nach<sup>[110]</sup>).

In der oberen Zeile von Abb. 67 wird die pyramidale Geometrie, erhalten aus CNT-Blöcken mit einer Höhe von  $1050\text{ }\mu\text{m}$  (Probe IV) vor der angelegten Hochspannung und der eintretenden Emission gezeigt. Es wird verdeutlicht, mit welchem Nachteil diese Struktur behaftet ist. Wird während der Feldemission die Spitze abgetragen, entsteht eine Oberfläche mit geringerem Krümmungsradius. Damit steigt der Betrag der Austrittsarbeit an, so dass keine Emission mehr zu beobachten ist. Dieser Abtrag der oberen Strukturpartie konnte bei einigen Feldemittern beobachtet werden, wie oben in Abb. 66 gezeigt wurde.

---

In der unteren Zeile von Abb. 67 ist die Struktur gezeigt, die aus den CNT-Blöcken mit einer Höhe von  $620\text{ }\mu\text{m}$  (Probe III) erhalten werden konnte. Bei diesem Strukturtyp bleibt die pyramidale Form erhalten. Nach der Feldemission hat sich lediglich die Länge der verjüngten Spitze verkürzt, nicht aber der Krümmungsradius. Damit bleibt die Austrittsarbeit gleich und die Feldemission ist weiterhin möglich.

Um die Stabilität der Proben während der Feldemission, vor allem der Probe III, wieder zu erhöhen, gilt es zu klären, ob es möglich gemacht werden kann die Sauerstofffunktionalisierung zu entfernen bzw. durch andere Gruppen auszutauschen. Es ist bekannt, dass defektreiche Kohlenstoffnanoröhren bei Temperaturen von  $< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Wasserstoffatmosphäre wieder, neben der Reinigung von amorphen Anteilen, zum Ausheilen der graphitischen Struktur der Nanoröhren gebracht werden können <sup>[111]</sup>. Eine zusätzliche Möglichkeit könnte die oben bereits angesprochene Methode der Abscheidung von Metalloxiden wie  $\text{TiO}_2$  auf den Strukturen sein, die zu verbesserten Stabilitäten geführt haben <sup>[105]</sup>.

In einem abschließenden Vergleich der Strukturen soll noch einmal verdeutlicht werden, dass durch eine Plasmabehandlung und die damit resultierende Verformung eine Verbesserung der Emissionseigenschaften ermöglicht werden kann. Die mit der Sauerstofffunktionalisierung einhergehende Reduzierung der Stabilität könnte durch oben genannte Methoden verhindert werden. Aber auch die unbehandelten Blöcke zeigten mit einem sehr niedrigen Wert für die Einsatzfeldstärke von  $0,4\text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  und eine Feldüberhöhungsfaktor von 359-439 gute Feldemissionseigenschaften über eine Dauer von 25 Stunden, die mit Werten aus der Literatur vergleichbar sind. Dort konnte mit Blöcken in einer Breite von  $50\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$  aus vertikal gewachsenen Kohlenstoffnanoröhren zwar ein etwas höherer Feldüberhöhungsfaktor von 550 bestimmt werden, doch lag hier die Einsatzfeldstärke mit  $10\text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  um den Faktor 2,5 höher <sup>[104]</sup> als bei den eigenen Proben, was zu einer Verbesserung der Feldemission geführt hat.

## 2 Tribologische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren

### 2.1 Motivation und Zielsetzung

Unter dem Begriff „Tribologie“ (griech. *tribos*, Reibung) wird die Lehre von der Reibung zusammengefasst. Reibung entsteht durch die Wechselwirkung zweier Oberflächen. Die bekannteste Größe der Tribologie ist der Reibungskoeffizient  $\mu$ , der experimentell ermittelt werden kann. Zusätzlich wird in der Tribologie der Verschleiß untersucht, der durch eine Schmierung vermindert werden kann. Der Begriff „Tribologie“ wurde 1966 von H. Peter Jost geprägt <sup>[112]</sup>. In Abb. 68 ist schematisch dargestellt, welche Kräfte auf ein Objekt einwirken.

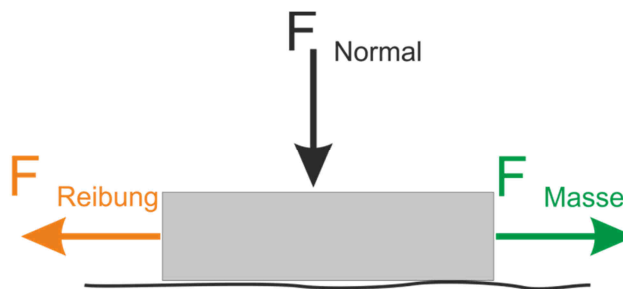


Abb. 68: Kräfte, die auf ein Objekt einwirken.

Die Reibungskraft lässt sich durch Gleichung 14 beschreiben

$$F_{\text{Reibung}} = \mu \cdot F_{\text{Normal}}$$

Gleichung 14

mit  $\mu$  als Reibungskoeffizient

Die Reibung setzt sich aus den mikroskopischen Kräften wie molekularer Adhäsion (*Van der Waals*-Kräfte, kovalente Bindungen) und durch mechanische Abnutzung (inkl. elastischer und plastischer Deformation) zusammen. Die Reibungskraft  $F_{\text{Reibung}}$  wirkt der Beschleunigungskraft  $F_{\text{Masse}}$  ( $F_{\text{Masse}} = m \cdot a$ ) entgegen. Ist die Reibungskraft größer als die Beschleunigungskraft, so erfährt das Objekt keine Vorwärtsbewegung mehr.

In der Natur findet man Tiere, die trotz unterschiedlichem Körpergewicht den gleichen Mechanismus der Reibungskraft verwenden, um sich an vertikal stehenden Wänden mittels Adhäsion fortzubewegen. Dazu gehören Käfer, Fliegen, Spinnen <sup>[113]</sup> und Geckos <sup>[114] [115]</sup>. Mit dem Verständnis der Haftmechanismen sollen diese Phänomene auf künstliche Strukturen übertragen werden (Stichwort Biomimetik), um z.B. in der Technik Einsatz zu finden. Aber auch der umgekehrte Weg ist möglich. Durch die Konstruktion von künstlichen Strukturen, die in ihrer Morphologie ähnlich oder gleich aufgebaut sind, können Untersuchungen durchgeführt werden, die wiederum Aufschlüsse über das Verständnis der Haftmechanismen geben.

In diesem Teil der Arbeit soll sich mit dem biomimetischen Nachempfinden des Geckofußes beschäftigt werden. Ansatzpunkt bieten auch hier die vertikal ausgerichteten Kohlenstoffnanoröhren, die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Stanislav N. Gorb untersucht wurden. Die Proben wurden für dortige tribologische Untersuchungen synthetisiert.

Bevor auf die haftenden Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren genauer eingegangen wird, soll anhand der Vorstellung des Themas „Gecko und dessen Fortbewegung“ die Motivation dieses Abschnitts der Arbeit erläutert werden. Durch Erklärungen zum Fortbewegungssystem des Geckos sollen Parallelen zu den Kohlenstoffnanoröhren aufgezeigt werden.

Für das Überwinden verschiedener Oberflächen, unabhängig zur räumlichen Orientierung, sind kleine Haare an den Fußflächen des Geckos (s. Abb. 69), die sogenannten *Setae spatula* verantwortlich.

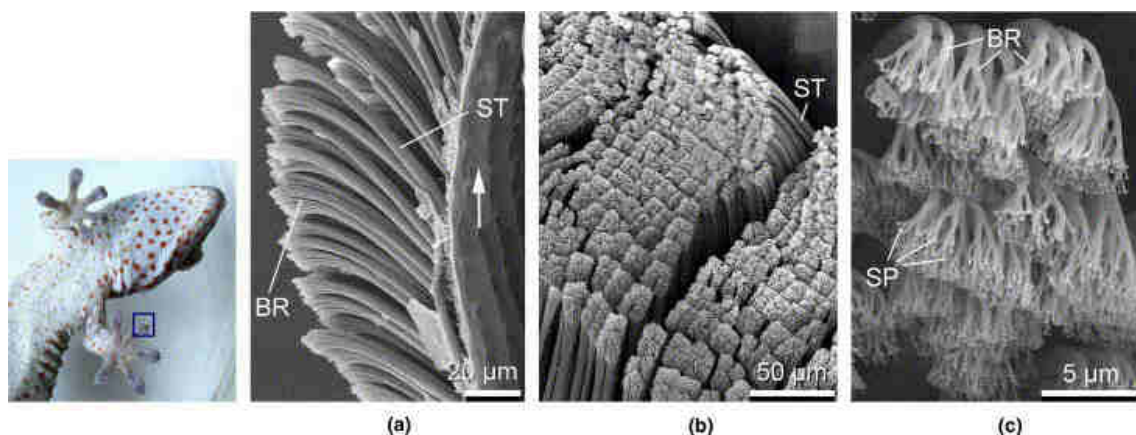


Abb. 69: Die Zehen des Geckos dienen mit ihren feinen Haarstrukturen als Kletterwerkzeug. Durch die Adhäsionsfähigkeiten dieser Strukturen wird es dem Gecko ermöglicht, viele unterschiedliche Oberflächen zu überwinden. a) – c) zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dieser besonderen Strukturen in unterschiedlicher Vergrößerung. Als Grundgerüst dienen die *setae* (ST). Durch Verzweigung (BR, engl. *branch*) entstehen die viel feineren *spatula* (SP) (entnommen aus <sup>[116]</sup>).

Dabei bestehen diese Haare aus zwei Einheiten:

Die *setae* sind mit dem Untergrund des Geckofußes verwachsen (s. Abb. 69 a) und besitzen eine Länge von ca. 100 µm und einen Durchmesser von 0,1 µm. Am Ende teilen sich die *setae* in Untereinheiten auf (s. Abb. 69 c), die als *spatula* bezeichnet werden. Die *spatula* besitzen nur eine Dicke von 10 nm <sup>[117]</sup>. Auf einer Längenskala von Millimetern hinab zu wenigen Nanometern entsteht ein System, welches in seiner Architektur sehr elastisch und flexibel ist.

Dabei kommen bis zu 5000 Härchen auf einen Quadratmillimeter <sup>[118]</sup>. Es müssen für einen einzelnen Fuß bis zu 10 N aufgewendet werden, um diesen abzulösen. Bei einem einzelnen Haare sind es ca. 200 µN <sup>[114]</sup> <sup>[115]</sup>. Die reine Adhäsionskraft liegt in diesem Fall bei 40 µN, was der dreifachen Menge entspricht, die gebraucht wird, um das Tier festzuhalten <sup>[119]</sup>. Obwohl diese wirkenden Kräfte immens sind, schafft er der Gecko in einer Sekunde bis zu 15 Schritte zu absolvieren <sup>[115]</sup>. Diese Fortbewegung geschieht durch gezieltes Anhaften und Ablösen der Füße im Wechsel und läuft im Millisekundenbereich ab <sup>[116]</sup>.

Durch Abrollen der Zehen nach Auflegen des Fußes entsteht eine Anhaftung. Das Ablösen erfolgt in umgekehrter Reihenfolge <sup>[113]</sup>. Durch das Aufrollen der Zehen oder auch als Abschälen der Zehen bezeichnet, wird der Winkel zwischen anhaftenden Haare und Oberfläche erhöht. Ab einem Winkel

von 30° wird die auf reine *Van der Waals* Kräften <sup>[119]</sup> beruhende Wechselwirkung geschwächt und der Fuß löst sich ab <sup>[118]</sup>.

Mittlerweile gibt es Möglichkeiten dieses System mit verschiedenen Materialien nachzuempfinden. Feinstrukturierte Haare aus Polyimid <sup>[120]</sup>, Mikrostrukturen auf Silikonbasis <sup>[121]</sup> oder röhrenartige Anordnungen aus Polythiophen <sup>[122]</sup> sind einige bekannte Vertreter. Ebenso besitzen Kohlenstoffnanoröhren adhäsive Eigenschaften. Dabei können Wechselwirkungen einzelner Nanoröhren, aber auch ganzer Bündel von Nanoröhren untersucht werden. Durch die Verwendung von vertikal ausgerichteten Nanoröhren wird ein dreidimensionales Konstrukt geschaffen, was für die biomimetische Nachstellung des Geckofußes verwendet werden kann (s. Abb. 70).

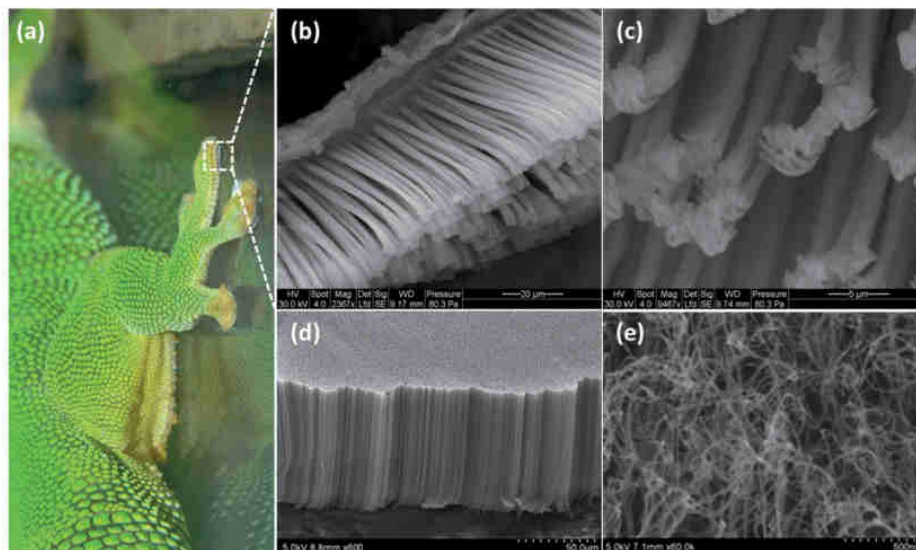


Abb. 70: a) Fotografie eines Geckofußes auf einem Glassubstrat. b) & c) rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der *setae* bzw. der *spatula*. d) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren mit e) verwobenen Nanoröhren an der Oberfläche der Anordnung (entnommen aus <sup>[123]</sup>).

Durch die Gegenüberstellung von Abb. 70 b und d bzw. Abb. 70 c und d wird die übereinstimmende Morphologie zwischen Gecko und CNT-System deutlich. Die einzelnen *setae* sind parallel zueinander ausgerichtet wie es auch bei den Kohlenstoffnanoröhren der Fall ist. Dabei besitzt ein Bündel von Nanoröhren einen ähnlichen Durchmesser wie ein einzelnes *setae* von 100 nm bis 200 nm. Bei einem Vergleich der *spatula*, also den Ausläufern der *setae*, ähneln diese mit einem Durchmesser von sechs bis zehn Nanometern vereinzelt Nanoröhren. Ineinanderverwobene Nanoröhren, die aus der Oberfläche der CNT-Anordnung hervortreten (s. Abb. 70 e), ahmen die feine Verästelung nach, wie es bei den endständigen *spatula* der Fall ist. Durch diese ähnlichen Größenordnungen eignen sich Kohlenstoffnanoröhren sehr für die Imitation von einzelnen Geckohaaren oder dem gesamten Fußabschnitt des Geckos.

Eine andere Möglichkeit der biometischen Nachbildung des Geckofußes bietet die strukturierte Anordnung von Kohlenstoffnanoröhren. In Abb. 71 wird deutlich, dass durch die geeignete Wahl der CNT-Strukturen sogar die Haare des Geckos mehr oder weniger ausgeprägt nachgebildet werden können und somit unterschiedliche Ausgangsmöglichkeiten für Untersuchungen gegeben sind.



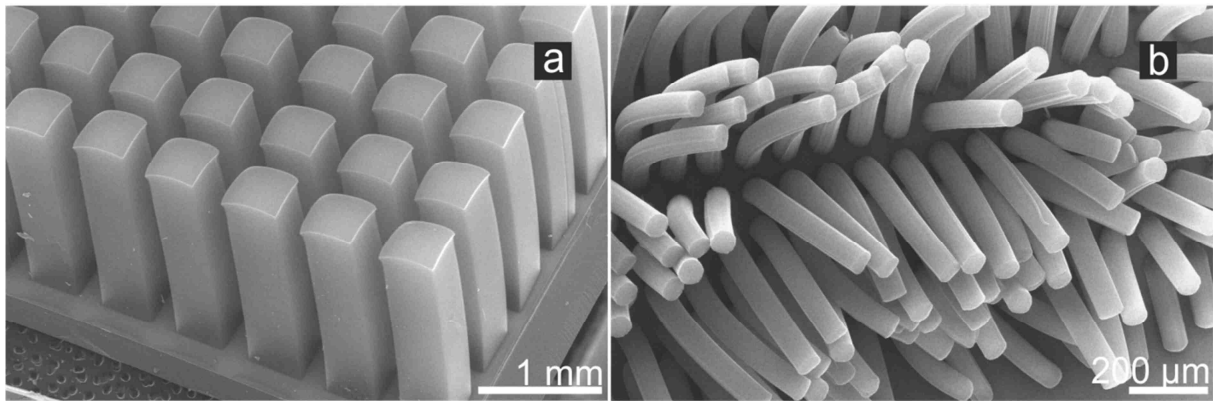


Abb. 71: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Proben, bestehend aus vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren, die mit unterschiedlichen Abmessungen und Formen strukturiert wurden.

Indem von ganzflächigen Anordnungen zu immer feineren Strukturen hinübergeleitet wird, können Adhäsionseigenschaften im hohen, aber auch niedrigen Mikrometerbereich untersucht werden. Es gibt bereits Untersuchungen zu Adhäsionseigenschaften, in denen vertikal ausgerichtete Nanoröhren auf einer größeren Fläche bis zu mehreren Mikrometern <sup>[124]</sup>, aber auch in mikrostrukturierten Anordnungen <sup>[123] [125]</sup> verwendet wurden. In Abb. 72 sind solche Untersuchungen gegenübergestellt.

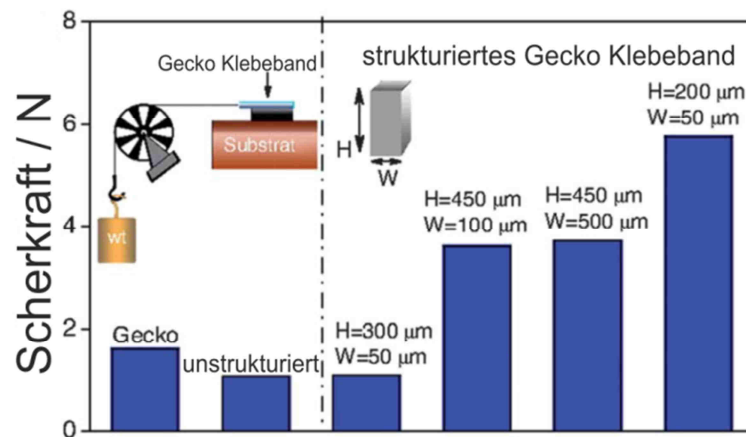


Abb. 72: Schematischer Messaufbau für die Bestimmung der Scherkräfte des Geckos, unstrukturierten und strukturierten Anordnungen von vertikal ausgerichteten Kohlenstoffnanoröhren mit verschiedenen Abmessungen (entnommen und modifiziert aus <sup>[123] [126]</sup>).

Es sind die bestimmten Scherkräfte für den Gecko, für eine unstrukturierte und mehrere strukturierte Anordnungen von Kohlenstoffnanoröhren gegenübergestellt. Während die unstrukturierte Probe geringere Scherkräfte als die Geckoprobe aufweist, sind starke Unterschiede bei den strukturierten Anordnungen festzumachen. Die Grafik verdeutlicht, dass bei 50 μm Breite und 300 μm Höhe der Struktur die Scherkraft mit der unstrukturierten Anordnung gleichzusetzen ist. Durch das Seitenverhältnis (1:6) werden die Strukturen mechanisch labil. Wird die Höhe nur um 100 μm verringert (Verhältnis 1:4), so steigt die Scherkraft um den Faktor „3“ an, da auch die mechanische Stabilität zunimmt. Werden die Breite auf 100 μm bzw. 500 μm und die Höhe auf 450 μm (Verhältnis 1:4,5 bzw. 1:1,1) gesetzt, steigt die Scherkraft nur um den Faktor „2“. Daraus kann gefolgert werden, dass die zu erreichende Scherkraft sehr stark von dem Seitenverhältnis der verwendeten Strukturen abhängt.



### 2.1.1 Ergebnisse & Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wurden für die ersten Messungen der Haftungseigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren durchgängig bewachsene Substrate mit einer Länge von 1,1 mm verwendet. Damit sollte die Flexibilität ausgenutzt werden, die bei langen Nanoröhren sehr viel höher ist, um das ebenso flexible System des Geckos besser simulieren zu können.

Die umfassende Charakterisierung der für dieses Experiment verwendeten Kohlenstoffnanoröhren ist bereits in Abb. 28 vorgestellt worden und soll an dieser Stelle nicht mehr erörtert werden.

Um generell die Haftungseigenschaften der Filme zu testen, wurden in den ersten Experimenten einzelne Substrate gegen eine Oberfläche, in diesem Fall eine Kunststoffpetrischale, gedrückt und anschließend versucht diese parallel zur Oberfläche zu verschieben. Es konnten Haftungseigenschaften der CNT-Proben festgestellt werden, da ein Verschieben teilweise und dann nur unter Krafteinwirkung möglich war. Um die Auswirkungen dieser Belastung zu ermitteln, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben vor und nach dem Experiment aufgenommen (s. Abb. 73).

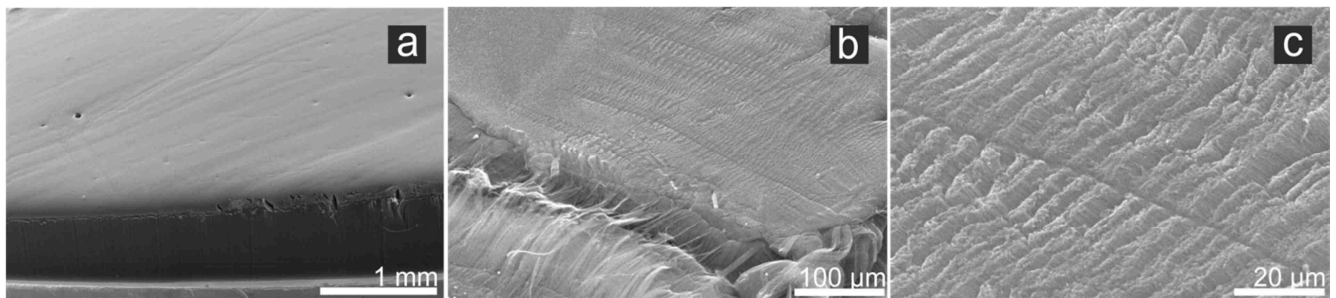


Abb. 73: a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer CNT-Probenoberfläche ohne mechanische Einwirkung, b) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer CNT-Probe, die gegen eine Kunststoffoberfläche gedrückt und dann verschoben wurde. Zu sehen ist eine Ausrichtung der Nanoröhrenbündel, in diesem Fall mit der Richtung der Verschiebung. c) stellt dabei die Vergrößerung von b) dar.

Die REM-Aufnahme aus Abb. 73 a zeigt eine hergestellte CNT-Probe ohne mechanische Einwirkung. Die Probenoberfläche ist gleichmäßig und eben. Nach der mechanischen Einwirkung wird eine Veränderung der Probenoberfläche verzeichnet (s. Abb. 73 b + c).

Die exakte vertikale Ausrichtung der Nanoröhren und die Ausbildung eines dichten Films sind nicht mehr gegeben. Die Ursache liegt darin, dass sich die Nanoröhren in Richtung der Verschiebung ausgerichtet haben, was in der vergrößerten REM-Aufnahme (s. Abb. 73 c) zu erkennen ist.

Bereits durch dieses einfache Experiment können die ersten Parallelen zum Haftmechanismus des Geckos aufgestellt werden.

Durch das alleinige Aufsetzen der CNT-Probe entsteht keine Anhaftung. Erst durch Andrücken und Verschieben der Probe werden die einzelnen Nanoröhren verkippt und es kommt zu einem Kontakt zwischen den Seitenflächen der Nanoröhren und der Kunststoffoberfläche der Petrischale. Im Falle des Geckos wird der Fuß aufgesetzt und etwas verschoben, wodurch der Kontakt zwischen den Härchen und der Oberfläche entsteht. Dieser Kontakt zwischen Nanoröhre bzw. Härchen und Oberfläche beruht auf reinen Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

In Abb. 74 a wird die Art und Weise der Wechselwirkungen zwischen Seitenfläche der Nanoröhre und der Oberfläche schematisch erläutert. Dabei spielt die Länge der Kohlenstoffnanoröhre einen Einfluss

auf die Stärke der Haftung zu dem Objekt, hier als Kugel dargestellt. Die Nanoröhren werden mit drei verschiedenen relativen Längen (1x, 2x, 3x) angegeben.

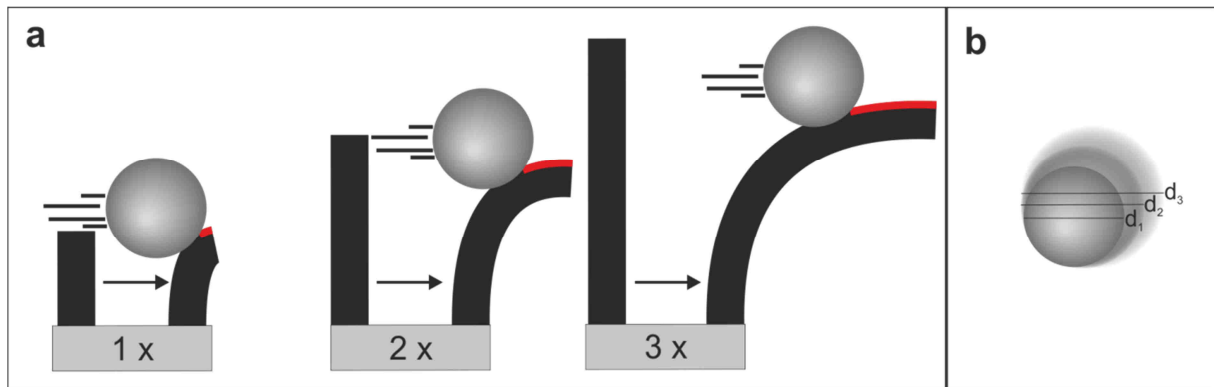


Abb. 74: a) Schematische Illustration des Einflusses der Länge auf die Stärke der Haftung zwischen Objekt (Kugel) und den Seitenwänden der Kohlenstoffnanoröhren. Dargestellt sind Kohlenstoffnanoröhren, die aufgrund ihrer Länge (1x, 2x, 3x) eine unterschiedliche Flexibilität aufweisen. In rot markiert ist die potentielle Kontaktfläche zwischen Nanoröhre und Kugel, die beim Verfahren der Kugel entsteht. b) Durch die Verwendung von Kugeln in unterschiedlichen Durchmessern  $d_1$ - $d_3$  kann die Fläche der Kugel verändert und auf die jeweilig zu untersuchende CNT-Anordnung angepasst werden.

Durch das Anlegen von horizontalen Kräften über das kontaktierte Objekt können die Nanoröhren je nach Flexibilität verformt werden. Je nach Länge der Röhren entsteht eine potentielle Kontaktfläche (rote Markierung in Abb. 74 a) zwischen den Seitenflächen der Nanoröhren und dem Objekt, wenn dieses weiter über die Probe verfahren wird. Neben der Länge der Kohlenstoffnanoröhren kann auch die Kontaktfläche über die Variation der Objektfläche (z.B. durch verschiedene Durchmesser, s. Abb. 74 b) verändert und der zu untersuchenden Struktur angepasst werden.

Um die eben beschriebenen Wechselwirkungen der Kohlenstoffnanoröhren mit der in Kontakt tretenden Oberfläche besser zu verstehen, wurden Untersuchungen im Millimeterbereich zu den wirkenden Kräften in der Gruppe von Herrn Prof. Stanislav Gorb durchgeführt. In Abb. 75, links ist schematisch der Messaufbau gezeigt mit dem definiert Kräfte auf die Probe ausgeübt ( $F_{\text{normal}}$ ) und gleichzeitig entstehende Kräfte ( $F_{\text{Reibung}}$ ) gemessen werden können. In Abb. 75, rechts ist das dazugehörige Diagramm dargestellt, was eine idealisierte Kraft-Zeit-Kurve zeigt.

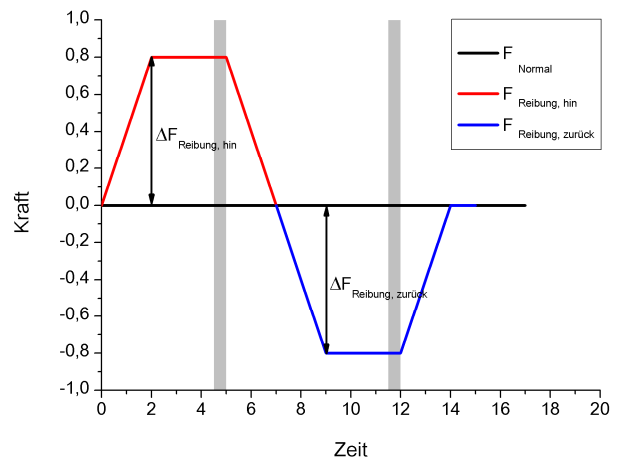
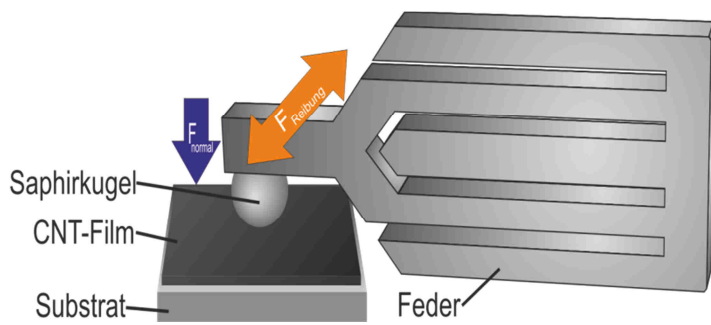


Abb. 75: Schematischer Aufbau zur Messung der Adhäsionseigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren. Links: Eine Saphirkugel wird unterschiedlich stark auf die Probe gedrückt und dann in unterschiedlicher Geschwindigkeit über die Probe geschoben werden. Über die mit der Saphirkugel verbundenen Feder kann die Kraft  $F_{\text{Reibung}}$  bei einer definierten und konstant gehaltenen Kraft  $F_{\text{normal}}$  ermittelt werden. Rechts: Diagramm einer typischen Kraft-Zeit-Kurve mit einer konstant gehaltenen Kraft  $F_{\text{normal}}$  (schwarzer Graph) .

In Anlehnung an die Darstellung aus Abb. 74 wird eine Kugel als Testobjekt verwendet. Zunächst wird die Probe fixiert (s. Abb. 75) und mit einer Kugel, die in der Größe von ca. 1 mm im Durchmesser variieren kann, auf die Probe gedrückt, bzw. über die Probe hinweggefahren. Dadurch, dass die Kugel mit einem flexiblen Federsystem verbunden ist, können durch Haftung auftretende Kräfte eine Verformung der Federn hervorrufen. Über diese Auslenkungen können die wirkenden Kräfte ermittelt werden. Abb. 76 zeigt eine schematische Darstellung der Abläufe, die sich ergeben, wenn die Kugel auf die Oberfläche aufgesetzt und anschließend in eine Richtung verschoben wird.

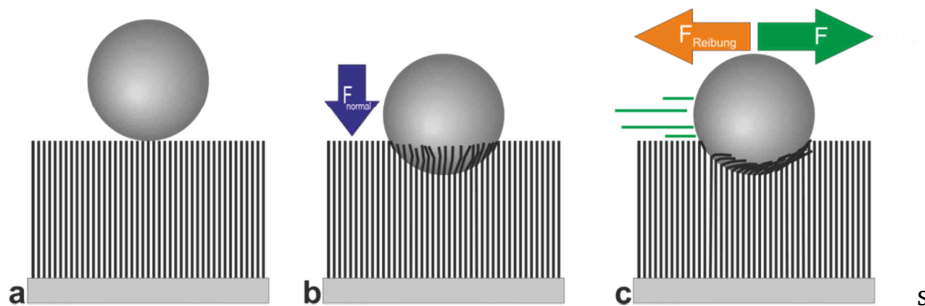


Abb. 76: Schematische Darstellung der verschiedenen Kugelpositionen auf dem CNT-Substrat. a) Kugel befindet sich direkt über der Probe, kurz vor dem Beginn der Messung. Die CNT-Struktur bleibt unbeeinflusst. b) Die Kugel wird mit einer definierten Kraft  $F_{\text{normal}}$  auf die Oberfläche gedrückt. c) Die Kugel erfährt eine gewisse Vorwärtsbewegung mit der Kraft  $F$ . Durch die Wechselwirkungen zwischen den Seitenwänden der Nanoröhren und der Kugel entsteht eine Kraft  $F_{\text{Reibung}}$ , die der Kraft  $F$  entgegenwirkt und durch die Verformung der Feder ermittelt werden kann.

Beim Hineindrücken der Kugel in die CNT-Fläche wird eine gewisse Kraft ( $F_{\text{normal}}$ ) benötigt. Dabei wird die parallele Anordnung der Nanoröhren zerstört (Abb. 76 b). Durch die anschließende Bewegung der Kugel richten sich die Röhren mit der Bewegung aus (Abb. 76 c) und die wechselwirkende Fläche der Röhren zur Kugel wird maximal. Es entsteht eine Reibung. Aus dieser Kraft kann dann der gewünschte Reibungskoeffizient  $\mu$  ermittelt werden. Abb. 77 zeigt die Ergebnisse einer Messung mit einer angelegten Normalkraft von  $470 \mu\text{N}$  zur Ermittlung der Reibungskraft. An diesem Beispiel soll die Messmethode genauer erläutert werden.

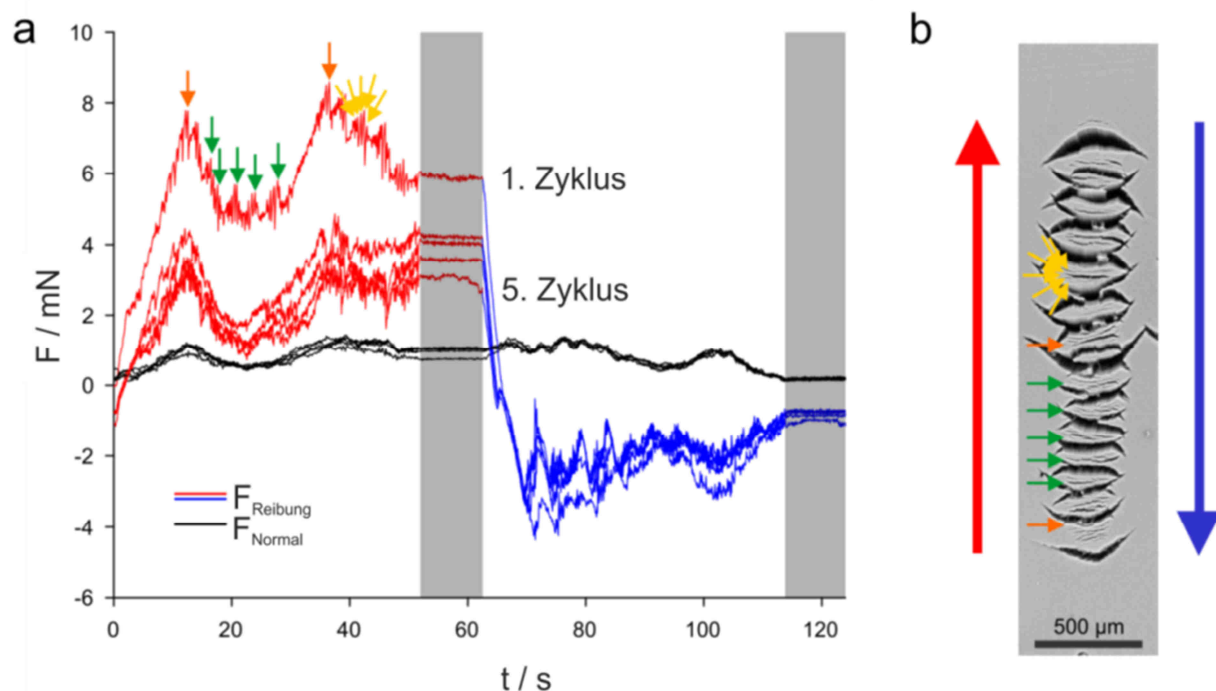


Abb. 77: Messung zur Ermittlung der Reibungskraft für fünf Zyklen bei einer angelegten Normalkraft von  $470 \mu\text{N}$ . a) Graphische Darstellung der ermittelten Kräfte für fünf Zyklen. In rot und blau gehalten stellt die abgerasterte Strecke in einer Richtung dar. Die grauen Bereiche sind die Ruhezustände zwischen den einzelnen Messungen. b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe nach der Messung. Die eingezeichneten Pfeile korrelieren mit denen aus a) und geben je nach Farbigkeit den Abfall der Kraft (stark, grün; mittel, gelb) an, die durch das Auseinanderbrechen der Struktur zustande kommen (entnommen und modifiziert aus <sup>[127]</sup>).

Für diese und alle weiteren Messungen wurden fünf Zyklen gewählt, in denen der Messkopf nach dem Aufsetzen auf der Probe mit einer definierten Kraft hin und her bewegt wurde. Lediglich von Pausen unterbrochen, die in dem Graph als graue Flächen gekennzeichnet werden. In diesem Experiment wurde die Kugel mit einer Kraft von  $470 \mu\text{N}$  auf die Oberfläche gedrückt und dann mit der Verschiebung begonnen. Der Kugeldurchmesser lag bei  $1,5 \text{ mm}$  und die Scangeschwindigkeit bei  $38,5 \mu\text{m s}^{-1}$ . Während des Abfahrens der Kugel über die Probe entstehen Rissen in der Probe durch das irreversible Zusammenschieben der vertikal angeordneten Nanoröhren. Diese sind je nach angelegter Kraft unterschiedlich ausgeprägt. Diese Rissbildung führt zu Abfällen in der gemessenen Reibungskraft. In Abb. 77 a und Abb. 77 b sind diese Abfälle der Reibungskraft mit den kleinen Pfeilen in gelb, orange und grün markiert dem REM-Bild zugeordnet. Dabei geben die grünen Markierungen starke und die gelben Pfeile mittlere Abfälle in der Reibungskraft an. Zusätzlich kommt es durch das Zusammenschieben der Nanoröhren zu einer Rissbildung und damit zu einem kurzen Kontaktverlust zwischen Kugel und Probenoberfläche. In Summe sorgen diese vielen kleinen Veränderungen in der vertikalen Anordnung der Kohlenstoffnanoröhren zu einem starken Abfall der gesamt gemessenen Reibungskraft nach Zyklus 1. Ab Zyklus 2 stellt sich dann ein konstanter Kräfteverlauf ein, da sich die Struktur, aufgrund des irreversiblen Ineinanderschiebens der Nanoröhren nicht mehr merklich ändert. Um die Werte für den Reibungskoeffizienten  $\mu$  und die Adhäsionskräfte für jeden Zyklus zu erhalten, wird eine graphische Auftragung von  $F_{\text{Reibung}}$  gegen  $F_{\text{normal}}$  durchgeführt (s. Abb. 78).

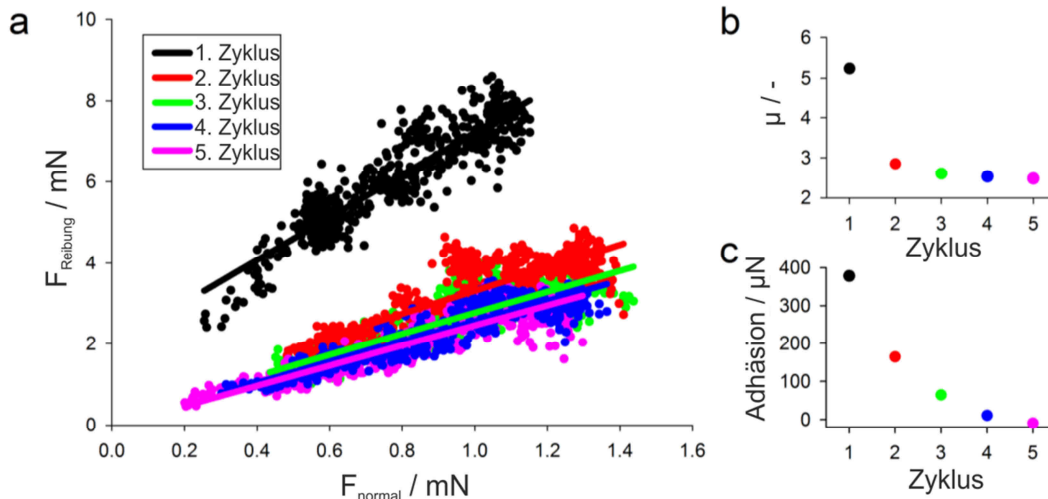


Abb. 78: Bestimmung Größen für den Reibungskoeffizienten  $\mu$  und der Adhäsion bei einer Beladungskraft von 470  $\mu\text{N}$ . a) Auftragung der ermittelten Kräfte  $F_{\text{Reibung}}$  und  $F_{\text{normal}}$  für fünf Zyklen und den jeweiligen Regressionsgeraden, b) ermittelte Werte für  $\mu$  für die fünf Zyklen aus den Steigungen der Regressionsgeraden in a), c) ermittelte Adhäsionskräfte aus den Schnittpunkten der Regressionsgeraden mit der Abszisse in a) (entnommen und modifiziert aus <sup>[127]</sup>).

In Erweiterung von Gleichung 14 kann mit Gleichung 15

$$F_{\text{Reibung}} = \mu \cdot F_{\text{Normal}} + |F_{\text{Adhäsion}}| \quad \text{Gleichung 15}$$

aus der Steigung der Regressionsgeraden (s. Abb. 78 a) der Reibungskoeffizient  $\mu$  für jeden Zyklus erhalten werden (s. Abb. 78 b). Der Wert für die Adhäsion ergibt sich aus dem Betrag des Schnittpunktes der Abszisse und kann jedem Zyklus zugeordnet werden (s. Abb. 78 c). Durch den erhaltenen Kurvenverlauf wird graphisch verdeutlicht, wie bereits zuvor in Abb. 77 anhand der Messkurve gezeigt, dass es zu einer starken Abnahme des Reibungskoeffizienten  $\mu$  nach dem ersten Zyklus kommt. Der Adhäsionsanteil der Probe geht mit dem fünften und letzten Zyklus auf zwei Prozent des Ausgangswertes zurück. Für zusätzliche Beladungskräfte wurden ebenfalls entsprechend die Reibungskoeffizienten bestimmt. Diese sind in Abb. 79 graphisch gegenübergestellt.

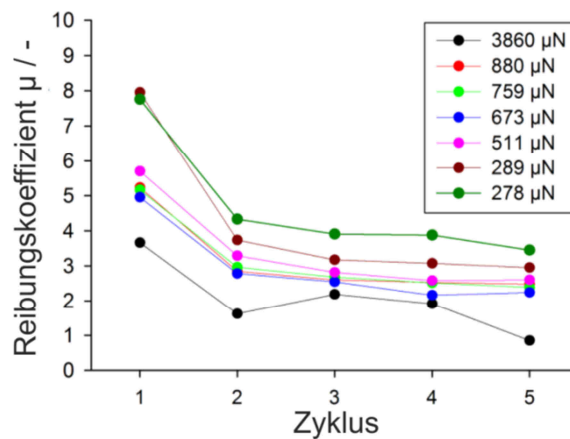


Abb. 79: Graphische Zusammenfassung der ermittelten Reibungskoeffizienten  $\mu$  für fünf Zyklen mit unterschiedlich ausgeübter Beladungskraft über die Saphirkugel auf die Probe mit einem durchgehenden CNT-Film in einem Bereich von 278  $\mu\text{N}$  bis 3860  $\mu\text{N}$  (entnommen und modifiziert aus <sup>[127]</sup>).

Der Effekt der abfallenden Reibungskoeffizienten nach dem ersten Zyklus ist auch für die anderen Beladungen im Bereich von 278  $\mu\text{N}$  bis 3860  $\mu\text{N}$  zu beobachten. Bereits nach dem zweiten Zyklus reguliert sich für  $\mu$  ein Wert von drei bis fünf, ausgehend von acht bis sechs ein.

Generell kommt es zu einem Anstieg von  $\mu$  bei der Erniedrigung von  $F_{\text{normal}}$ . Das lässt sich daran festmachen, dass bei weniger Kraftausübung die Nanoröhren auch weniger ineinander verschoben werden können. Die ursprüngliche CNT-Anordnung bleibt mehr erhalten und der Abfall von  $\mu$  ist vermindert. Es müsste überprüft werden, ob der Effekt des Zusammenschiebens der Nanoröhren bei kürzeren Röhren geringer ausfällt. Bereits erste Untersuchungen von Kinoshita <sup>[128]</sup> haben das verdeutlicht. Dort wurden vertikal angeordnete Kohlenstoffnanoröhren mit einer Maximallänge von sechs Mikrometern verwendet. Es konnten keine Brüche in der Struktur nach der Messung beobachtet werden. Die Werte für  $\mu$  im Bereich von 2,2-3,5 lagen in den Größenordnungen, wie sie im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen erzielt wurden.



---

## 2.2 Fazit für die tribologischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren

Dieses Kapitel der Arbeit behandelt die biomimetische Nachahmung eines Geckofußes durch vertikal angeordnete Kohlenstoffnanoröhren. Durch den ähnlich morphologischen Aufbau wie er im nativen System vorkommt, eignen sich Kohlenstoffnanoröhren sehr gut für Untersuchungen in Richtung Reibung und Adhäsion.

Mit dem vorgestellten Messaufbau besteht die Möglichkeit die Reibungskräfte von Proben zu bestimmen. In den ersten Messungen wurden ganzflächig bewachsene Proben untersucht. Durch gezieltes Aufsetzen einer Saphirkugel mit einer definierten Kraft ( $F_{\text{Normal}}$ ) können Reibungskräfte ( $F_{\text{Reibung}}$ ) durch das Verschieben der Kugel bestimmt werden. Im Vergleich zum System des Geckos mit einer Reibungskraft von  $200\ \mu\text{N}$  für ein einzelnes Haar (*seta spatula*) lag das CNT-System mit einer Reibungskraft von zwei bis zehn Mikronewton am Ende von fünf Messzyklen um den Faktor 100 niedriger. Mit der Bestimmung der Reibungskraft kann auch der Reibungskoeffizient  $\mu$  errechnet werden. Erste Untersuchungen an ganzflächigen Proben haben gezeigt, dass es nach dem ersten Messzyklus zu einem starken Abfall von  $\mu$  kommt. Indem die Nanoröhren irreversible ineinander verschoben werden, entstehen Risse, die dann zu einem kurzfristigen Kontaktverlust zwischen Kugel und Probenoberfläche führt. Es bildet sich eine Art Deckschicht im Verlauf der Messzyklen aus, die dann in einem stabilen, wenn auch niedrigeren Reibungskoeffizienten  $\mu$  resultiert.

Stabile Werte für  $\mu$  von drei bis fünf sind mit den Arbeiten von Kinoshita <sup>[128]</sup> zu vergleichen. Um weitere Informationen über die Haftungseigenschaften der Nanoröhren zu erhalten, bieten strukturierte Anordnungen der Nanoröhren potentielle Untersuchungsmöglichkeiten.

## 2.3 Ausblick

Durch verschiedene Maskentechnik können verschiedene Muster erzeugt werden, wie sie bereits oben in vielen Abbildungen vorgestellt wurden. Durch die Variation der Strukturen an sich, aber auch durch ihre Höhe kann die Flexibilität der Strukturen beeinflusst werden. In Abb. 80 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von blockartigen Anordnungen, bestehend aus Kohlenstoffnanoröhren gezeigt, die in der Höhe von  $250\ \mu\text{m}$  bis  $1500\ \mu\text{m}$  variiert wurden und die es zukünftig noch zu untersuchen gibt.

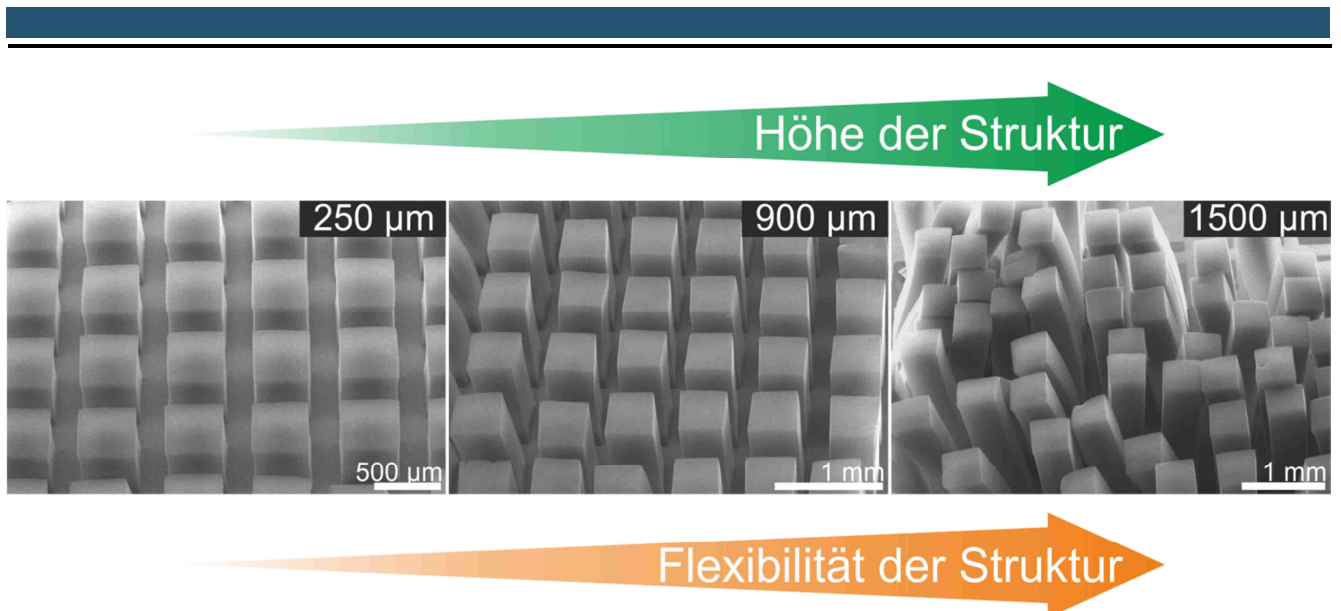


Abb. 80: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von blockartigen Strukturen, bestehend aus Kohlenstoffnanoröhren, mit drei unterschiedlichen Höhen von 250  $\mu\text{m}$ , 900  $\mu\text{m}$  und 1500  $\mu\text{m}$ . Die zunehmende Höhe der Strukturen ist ein wichtiges Kriterium für die auftretende Flexibilität der einzelnen Blöcke.

Bereits in Abb. 72 wurde verdeutlicht, wie das Seitenverhältnis der Strukturen von den zu erhaltenen Scherkräften abhängt. Dort wurde die Höhe allerdings auf 450  $\mu\text{m}$  begrenzt. In den Beispielen aus Abb. 80 wird durch die extreme Erhöhung der Strukturen die Flexibilität erhöht, was an der weniger parallelen Anordnung der einzelnen Blöcke zueinander zu erkennen ist. Bezogen auf die hier verwendete Messmethode wird die Kontaktfläche zwischen Kugel und den Seitenwänden der blockartigen Anordnungen beeinflusst, wie es bereits in Abb. 74 a illustriert wurde.

Diese Kontaktfläche kann durch die Länge der Struktur, aber auch durch den Startpunkt der Kugel, also wie weit die Kugel auf Blockhöhe angesetzt und mit der Messung begonnen wird, beeinflusst werden. Zudem könnte über die Größenvariation der Kugel (s. Abb. 74 b) die Messmethode besser auf die jeweilige Struktur angepasst werden. Durch die Wahl einer kleinen Kugel wären Untersuchungen von einem Block bis hin zu wenigen Blöcken möglich, bei einer relativ großen Kugel dagegen die Vermessung einer ganzen Ansammlung von Blöcken. Durch die angepassten Messparameter könnten demnach Auswirkungen von Länge, Durchmesser und Formgebungen der Strukturen untersucht werden. Zusätzlich bietet die Möglichkeit Kohlenstoffnanoröhren auf verschiedenen Materialien wachsen zu lassen weiteres Potential. Durch die Verwendung von Metallfolien (z. B. Nickel) ließen sich flexible Substrate einführen. Diese könnten dafür verwendet werden, um die Strukturen in ihrer Orientierung zum Untergrund besser anzupassen, so auch von der starren und planaren Grundfläche abweichen, wie sie in den Experimenten verwendet wurde. Im Vergleich zum Gecko würde das modifizierte Substrat die Fußfläche widerspiegeln, die die haftenden Strukturen enthalten. Der erste Schritt zur mimetischen Darstellung eines biologischen Systems auf Basis von vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren wäre damit erreicht.

---

## 3 Immobilisierung von Enzymen auf Kohlenstoffnanoröhren

---

### 3.1 Motivation & Zielsetzung

Heutzutage liegt es im Interesse der Forschung neue Materialien mit multifunktionalen Eigenschaften herzustellen. Ein großes Interessengebiet bieten dabei die Nanomaterialien. Werden diese nun mit Biomolekülen kombiniert, können im Idealfall neue vorhersagbare Strukturen und Eigenschaften erhalten <sup>[129]</sup>. Ein etabliertes und kommerziell erhältliches Beispiel ist dabei die Kopplung von DNA-Strängen oder Proteinen mit magnetischen Partikeln (engl. *magnetic beads* <sup>[130]</sup>). Dadurch können durch das Anlegen eines magnetischen Feldes speziell diese Biomoleküle aussortiert und in einem Folgeschritt wieder entfernt werden <sup>[131]</sup>.

Aber auch im Bereich der heterogenen Katalyse rückt die Verknüpfung mit Proteinen, speziell den Enzymen, immer weiter in den Vordergrund. Es sind bereits Studien bekannt, in denen das Enzym  $\beta$ -Galactosidase mit Nanokompositen kombiniert wurde. So konnte ein Mikroreaktor aufgebaut werden, in dem  $\text{SiO}_2$ -Nanodrähte als stationäre Phase fungieren <sup>[132]</sup>. Eine andere Variante besteht in der Verwendung von Zinkoxid-Nanopartikeln als Festphase für das Enzym  $\beta$ -Galactosidase <sup>[133]</sup>.

Auch die Kohlenstoffnanoröhren besitzen in der Interaktion mit Proteinen ein hohes Potential <sup>[134]</sup>. Aktuelle Arbeiten aus den Jahren 2013 und 2014 haben gezeigt, dass es möglich ist Lipasen <sup>[135]</sup> oder Organophosphathydrolasen <sup>[136]</sup> an mehrwandigen Nanoröhren zu verankern und enzymatische Reaktionen stattfinden zu lassen. Die erwähnten Arbeiten beziehen sich dabei auf kovalente Anbindungen an die Nanoröhren, die keine Vorzugsorientierung aufwiesen.

Wie bereits im Kapitel über die Modifizierbarkeit von Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt, gibt es aber auch die Möglichkeit, um Biomoleküle mit Kohlenstoffnanoröhren nicht-kovalent zu verknüpfen. PBSE (Pyrenbuttersäuresuccinimidylester) stellt dabei ein oft verwendetes Molekül <sup>[137]</sup> dar (s. Abb. 82 a). Es bietet durch die Anlagerung über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen eine Möglichkeit die graphitische Struktur der Kohlenstoffnanoröhre zu erhalten und gleichzeitig zu modifizieren.

Für die Zielsetzung dieses Abschnitts der Arbeit wurde PBSE verwendet, um vertikal angeordnete Kohlenstoffnanoröhren mit Enzymen zu funktionalisieren. Durch anschließende Substratumsetzung sollte auf erhaltene Enzymaktivität getestet werden. Bevor mit den Erläuterungen begonnen wird, sollen zunächst aufgrund des Verständnisses drei Begriffe definiert werden:

Der Begriff „Substrat“ ist in diesem Kapitel als das Molekül definiert, welches durch das Enzym gespalten wird. Der Begriff „CNT-Substrat“ steht für das Material auf denen die Nanoröhren synthetisiert wurden. Bei der Bezeichnung „Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat“ wird allgemein von dem Material gesprochen, welches mit oder ohne Nanoröhren belegt sein kann.

Zunächst wird das bereits schon erwähnte Enzym  $\beta$ -Galactosidase vorgestellt. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit diesem Enzym, wie die spezifische Anbindung des Enzyms an die Kohlenstoffnanoröhren, Dauer der Enzymstabilität, pH-Optimum des Enzyms sowie die optimale Substratkonzentration, sollen als Grundlage für das zweite System dienen. Bei dem zweiten Enzym handelt es sich um Fructose-6-phosphataldolase. Mit der Vorstellung der Enzyme wird kurz erläutert, warum diese ausgewählt wurden und danach auf die Ergebnisse eingegangen.

Für die enzymatischen Nanobiokomposite wurden zwei Arten von blockartigen CNT-Anordnungen verwendet (s. Abb. 81). Die quadratischen Blöcke (s. Abb. 81 b) besitzen Abmessungen von  $375\text{ }\mu\text{m}$  x  $375\text{ }\mu\text{m}$ . Die Variation der Länge des rechteckigen Blocktyps von  $1200\text{ }\mu\text{m}$  bis  $1500\text{ }\mu\text{m}$  (s. Abb. 81 a), rührt von der Verwendung eines flexiblen Netzes als Schattenmaske, was für die Strukturierung

eingesetzt wurde. Diese Art von Blöcken, mit einer Breite von  $960\text{ }\mu\text{m}$ , wurde hauptsächlich für den Nachweis von enzymatischer Aktivität eingesetzt.

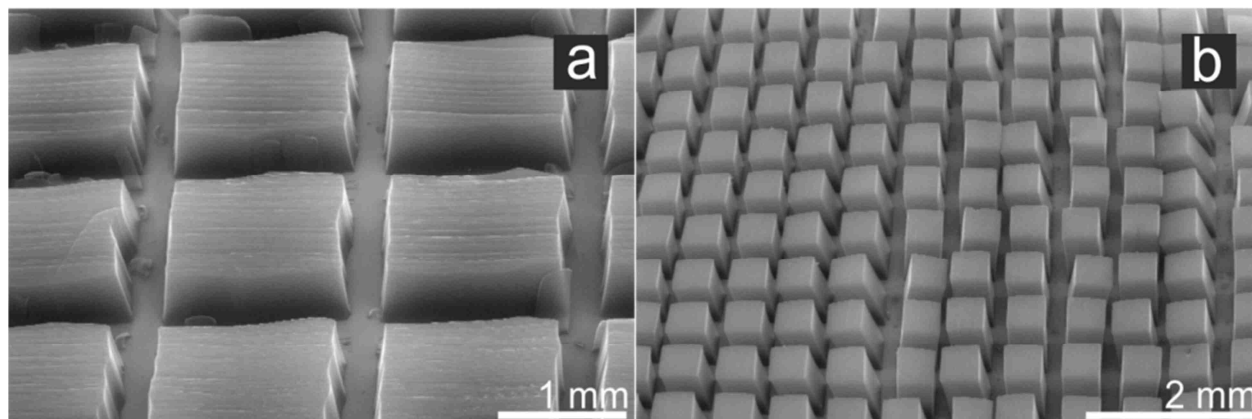


Abb. 81: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der beiden verwendeten Blockstrukturen für die Kopplung von Enzymen mittels PBSE. a) rechteckige Anordnungen mit einer Länge von  $1200\text{--}1500\text{ }\mu\text{m}$  und einer Breite von  $900\text{ }\mu\text{m}$ , b) quadratische Anordnungen mit den Abmessungen  $375\text{ }\mu\text{m} \times 375\text{ }\mu\text{m}$ .

Es wurden zwei verschiedene Arten von blockartigen Strukturen verwendet, um einen möglichen Einfluss der Formgebung auf die Umsetzung des Enzymsubstrats zu untersuchen. Durch die kleineren Blöcke wird eine größere Außenoberfläche bereitgestellt und mit dem sinkenden Durchmesser der Blöcke wird die Verweilzeit innerhalb der Struktur reduziert. Dadurch können die kleineren Strukturen leichter von der Enzymlösung und dem verwendeten Enzymsubstrat durchdrungen werden. Ob diese Verweilzeiten dabei signifikant hervortreten, sollte sich in einem unterschiedlichen kinetischen Verhalten widerspiegeln.

### 3.1.1 Pyrenbuttersäuresuccinimidylester (PBSE) als Kopplungsreagenz

Bevor mit der eigentlichen Enzymkopplung begonnen wurde, wurden die Anlagerung von PBSE (**1**) (s. Abb. 82) an die vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren untersucht. Auf der einen Seite sollte die Ankopplung an die Kohlenstoffnanoröhren über die Pyreneinheit getestet werden. Auf der anderen Seite sollte die Fähigkeit der Anbindung einer primären Aminogruppe mit der aktivierten Carbonsäuregruppe des Succinimidylesters überprüft werden. Für diese Experimente wurde 6-Aminofluorescein (**2**) verwendet.

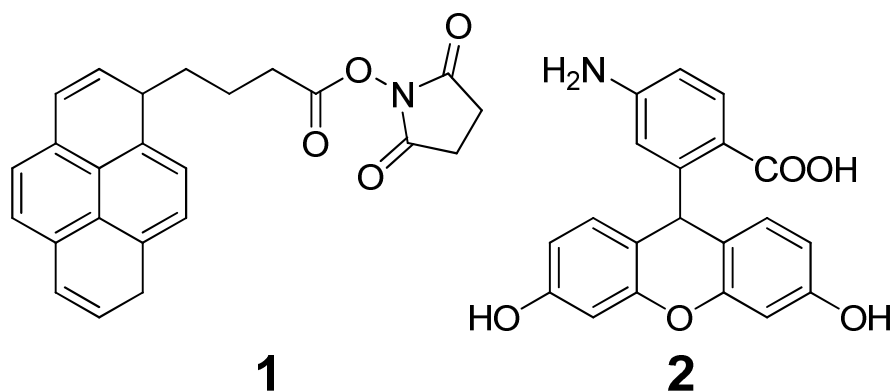


Abb. 82: Darstellung der verwendeten Farbstoffe PBSE (1) und 6-Aminofluorescein (2).

Die primäre Aminogruppe ist in der Lage mit der als Succinimidylester aktivierten Carbonsäuregruppe des PBSE-Linkermoleküls zu reagieren. 6-Aminofluorescein soll demnach als einfaches Proteinmodell verwendet werden. Durch die aromatischen Systeme in beiden Molekülen können diese photometrisch untersucht und deren Konzentration ermittelt werden. Das Absorptionsmaximum von PBSE in DMF hat einen Wert von 376 nm (s. Anhang, Abb. 102), das von 6-Aminofluorescein bei 524 nm (s. Anhang, Abb. 103).

Im ersten Schritt wurden mit Kohlenstoffnanoröhren ganzflächig bewachsene, unstrukturierte CNT-Substrat (2 cm x 2 cm) mit einer PBSE-Lösung in DMF inkubiert und anschließend mehreren Waschschritten unterzogen. Alle erhaltenen Lösungen wurden photometrisch vermessen und die prozentuale Abnahme der zuvor hinzugegebenen Stoffmenge an Farbstoff bestimmt. Die Kalibriergeraden für die beiden Farbstoffe, aus denen die Stoffmenge ermittelt wurde, sind in Abb. 104 und Abb. 105 (s. Anhang) dargestellt. Die prozentuale Abnahme war dabei die Differenz aus Stoffmenge vor der Inkubation und den addierten Stoffmengen aus den Lösungen nach der Inkubation mit den nachgeschalteten Waschschritten. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 5 erfasst.

Tabelle 5: Ermittelte Werte der Stoffmengen für die Ankopplung der Farbstoffe PBSE und 6-Aminofluorescein an Kohlenstoffnanoröhren.

	PBSE	6-Aminofluorescein
Probe	Stoffmenge / mmol	Stoffmenge / mmol
Vor der Inkubation	52,24	20,0
Nach der Inkubation	45,105	10,611
Waschschritt 1	2,6303	2,4108
Waschschritt 2	0,094	3,0336
Waschschritt 3	Zu vernachlässigen, Nachweisgrenze erreicht	

In diesem Experiment betrug die Adsorption an PBSE demnach 8,44 %, also 4,409 mmol. Als Gegenkontrolle wurde nun die Probe in einem Folgeschritt mit 6-Aminofluorescein inkubiert. Die Inkubation und nachfolgende Waschschriffe erfolgten wie bei PBSE zuvor. Die ermittelten Werte sind ebenfalls in Tabelle 5 erfasst. Es wurden 3,946 mmol an 6-Aminofluorescein an die Nanoröhren über PBSE angebunden. Setzt man die Stoffmengen von PBSE und 6-Aminofluorescein ins Verhältnis, so konnten 89,5 % an PBSE mit 6-Aminofluorescein zur Reaktion gebracht werden.

Damit konnte eine qualitative Kopplung von PBSE an den Kohlenstoffnanoröhren nachgewiesen werden. Auch die anschließend kovalente Anknüpfung einer primären Aminogruppe, wie sie später im Enzym vorliegt, konnte erfolgreich durchgeführt werden.

### 3.1.2 $\beta$ -Galactosidase als Enzymmodell

$\beta$ -Galactosidase (E.C. 3.2.1) gehört zu der Gruppe der Glycosidasen und Hydrolasen. Diese Klasse von Enzymen kann für die Synthese von Glycosiden <sup>[138]</sup> <sup>[139]</sup>, aber auch für die Spaltung von Glycosiden eingesetzt werden. Das Enzym findet vor allem Anwendung bei Lactoseunverträglichkeit und wird zu diesem Zweck großtechnisch hergestellt <sup>[140]</sup>.  $\beta$ -Galactosidase wird als geeignetes Enzym für die Untersuchung und Etablierung als Bionanokomposit eingestuft. Da es durch den Wirkungsort im Magen extremen Bedingungen ausgesetzt werden kann, pH-abhängige Untersuchungen sind dadurch möglich. Da es temperaturunempfindlich ist, muss es nicht in einem begrenzten Temperaturbereich gehandhabt werden, ohne enzymatische Aktivität zu verlieren.

Durch die Verwendung des Galactosids *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (ONPG) wird der Chromophor Nitrophenol eingeführt, welches nach enzymatischer Abspaltung eine gelbe Färbung verursacht und photometrisch je nach pH-Wert in einem Wellenlängenbereich von 360 nm bis 405 nm erfasst werden kann (s. Abb. 83).

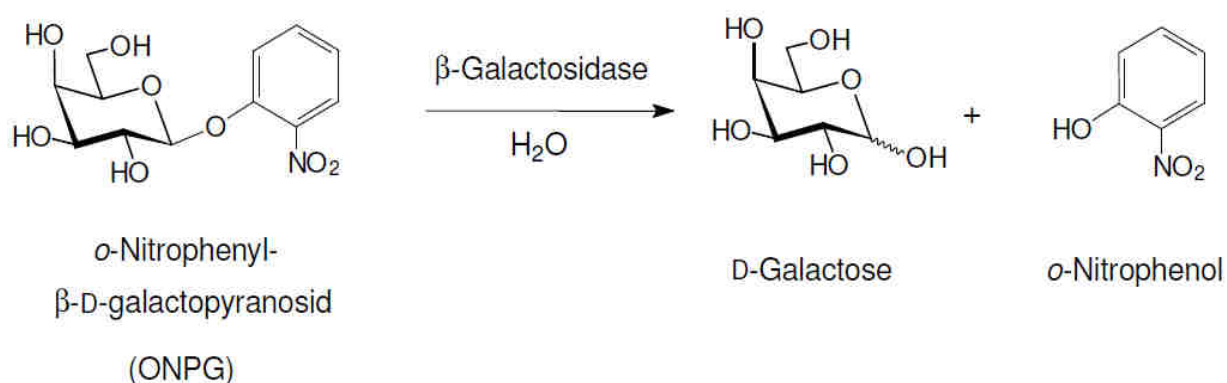


Abb. 83: Hydrolytische Spaltung des Substrats *ortho*-Nitrophenyl- $\beta$ -D-galactopyranosid in Galactose und das Chromophor *o*-Nitrophenol. Die Freisetzung von *o*-Nitrophenol kann photometrisch bestimmt werden. Durch das pH-abhängige Absorptionsmaximum liegt die Bestimmung zwischen 360 und 405 nm.

Das Prinzip der Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mit Biomolekülen/Enzymen und anschließender Substratumsetzung ist in Abb. 84 dargestellt.



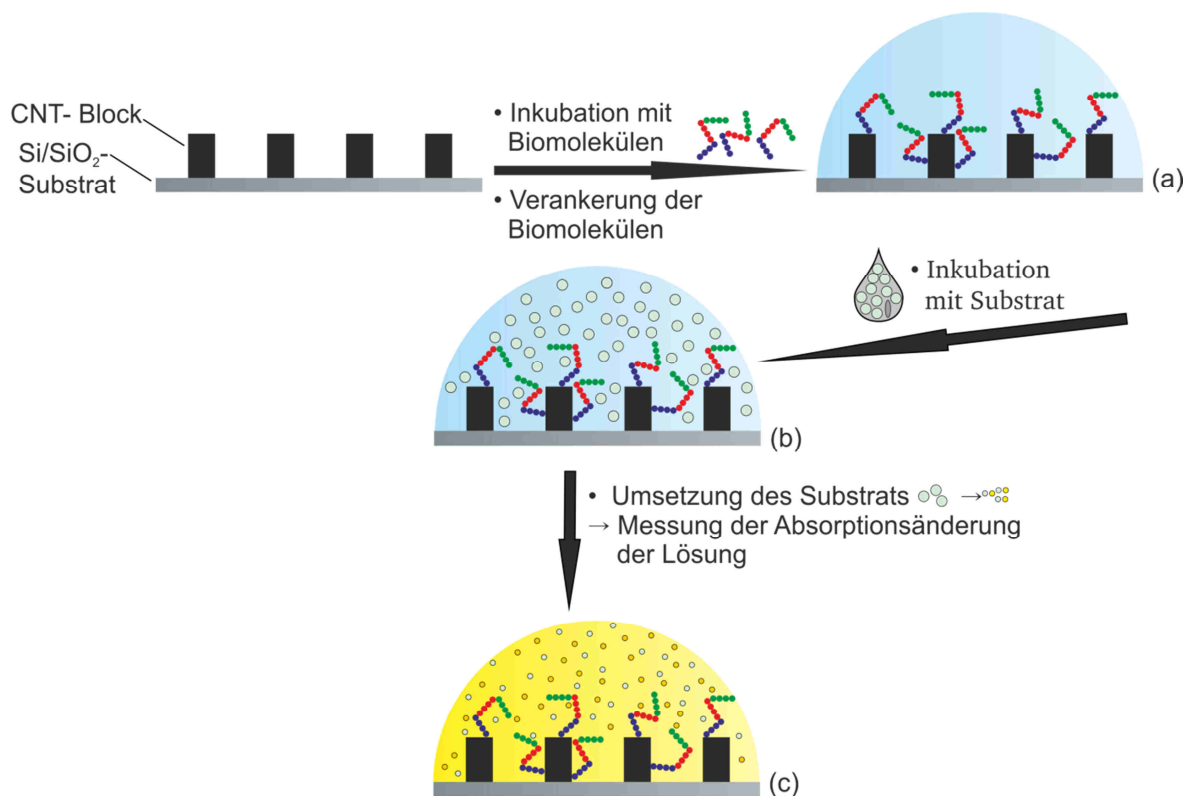


Abb. 84: Schematische Darstellung des Ablaufs der Kopplung eines Biomoleküls an ein CNT-Substrat, besetzt mit Kohlenstoffnanoröhren in blockartiger Anordnung. Nach der Inkubation mit den Biomolekülen (a), in diesem Fall handelt es sich um ein Enzym, wird das Komposit mit dem jeweiligen Substrat inkubiert (b). In gewissen Abständen werden Proben entnommen und die Absorption der Lösung photometrisch bestimmt (c).

Im ersten Schritt wird das Molekül PBSE auf die Nanoröhren aufgebracht. Danach wird das Enzym über PBSE an den Nanoröhren verankert. Nach der Kopplung des Enzyms  $\beta$ -Galactosidase kann mit der Untersuchung zur Substratumsetzung begonnen werden.

Für die Substratumsetzung wurden die auf dem Silizium/Siliziumdioxid-Substrat verankerten Nanoröhren zunächst in einer, für das Enzym geeignete, Pufferlösung inkubiert und durch eine definierte Substratmenge die Reaktion gestartet. In regelmäßigen Abständen werden Proben entnommen und die Absorption mittels UV/VIS-Spektroskopie bestimmt. Daraus ergeben sich Datenpunkte, welche den Umsatz über die Zeit beschreiben.

Im Fall der  $\beta$ -Galactosidase wurden zwei verschiedene Bezugsquellen des Enzyms verwendet. Da  $\beta$ -Galactosidase in Form von Kapseln gegen Lactoseunverträglichkeit eingesetzt wird, wurde solch ein Produkt mit in die Untersuchungen eingebunden. Dafür wurden handelsübliche Kapseln verwendet. Zusätzlich wurde das Protein in Reinform kommerziell erworben, in denen der Hersteller definierte Aktivitätsangaben angibt. Erste Experimente wie mögliche Ankopplungen und Stabilitätstests wurden mit dem Enzym aus den Kapseln durchgeführt.

Im ersten Experiment wurden Si/SiO<sub>2</sub>-Substrate mit Nanoröhren und Si/SiO<sub>2</sub>-Substrate ohne Nanoröhren nach dem Protokoll zur „Anbindung von  $\beta$ -Galactosidase an Kohlenstoffnanoröhren“ (s. experimenteller Teil) mit Linker und Enzym versetzt und danach die Aktivitäten durch ONPG-Umsetzungen photometrisch analysiert. Die Substrate ohne Nanoröhren dienten dabei als Negativkontrollen. Dadurch sollten unspezifische Anbindungen des Enzyms untersucht und nach Möglichkeit ausgeschlossen werden. Lediglich die Kohlenstoffnanoröhren sollen als stationäre Phase

für die Enzymkopplung dienen. Um einen Vergleich zwischen beiden Si/SiO<sub>2</sub>-Substrattypen zu erhalten, wurden gleichgroße Si/SiO<sub>2</sub>-Substratstücke mit gleichen Mengen Enzymlösung inkubiert und anschließend eine Messung der Enzymkinetik durchgeführt. In Abb. 85 sind die Verläufe der ONPG-Umsetzungen der beiden Si/SiO<sub>2</sub>-Substrate graphisch dargestellt.

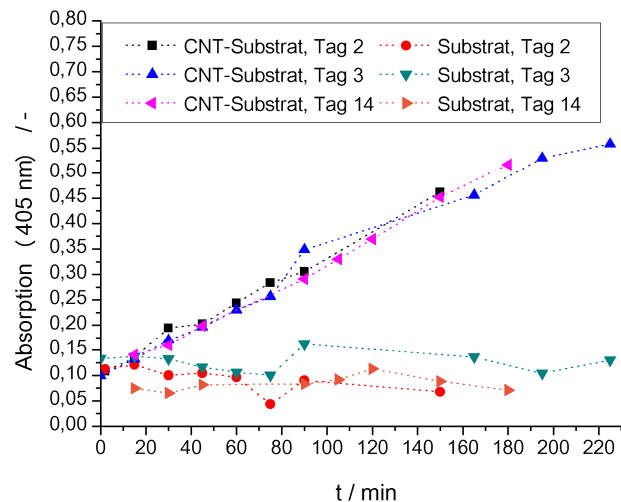


Abb. 85: Enzymkinetiken mit Kohlenstoffnanoröhren-unbelegten („Substrat“) und belegten Proben („CNT-Substrat“) bei Tag 2, 3 und 14 Tagen bezogen nach Inkubation bzw. Kopplung von Substrat und Enzym. Als Enzymsubstrat wurde ONPG verwendet und die Messungen wurden bei pH 7,5 durchgeführt. Das durch Abspaltung freiwerdende o-Nitrophenol wurde photometrisch bei 405 nm bestimmt.

Die Bezeichnung „Tag“ bezieht sich auf die Zeitspanne nach der Inkubation bzw. Kopplung von Substrat und Enzym. Damit bezeichnet „Tag 2“ einen Tag nach der Inkubation. In Abb. 85 ist eine deutliche Enzymaktivität des Si/SiO<sub>2</sub>-Substrats mit Nanoröhren („CNT-Substrat“) zu verzeichnen. Im Gegensatz dazu besaß das unbelegte Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat („Substrat“) keine Aktivität. Zusätzlich wurde auf Stabilität des gebundenen Enzyms geprüft. Um Deaktivierungsvorgänge ausschließen zu können, wurden mit der Probe nach mehreren Zeitintervallen von zwei, drei und 14 Tagen nach der Kopplung ein erneutes Assay durchgeführt, um bei eventuellem Absinken des Substrates auf eine Deaktivierung rückschließen zu können. Auch nach 14 Tagen zeigten die beiden Si/SiO<sub>2</sub>-Substrate immer noch sehr ähnliche ONPG-Umsetzungen. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass demnach ein System gewählt wurde, in dem eine Deaktivierung der angebundenen Enzyme vermindert auftritt und demnach für weitere Untersuchungen eingesetzt werden kann. Ein Beispiel stellen weitere Untersuchungen zur Stabilität über einen noch längeren Zeitraum dar.

Um eine unspezifische Ankopplung des Enzyms auszuschließen, wird eine Versuchsreihe gestartet, in der  $\beta$ -Galactosidase in unterschiedlicher Kombination mit PBSE oder Triton X-100 verwendet wird. Triton X-100, welches im Kapitel „Modifizierbarkeit von Kohlenstoffnanoröhren“ bereits vorgestellt wurde, ist ein Detergenz, das die Eigenschaft der Anlagerung an Kohlenstoffnanoröhren besitzt. In verschiedenen Kombinationen und unterschiedlicher Reihenfolge der Inkubationen sollten Zusammenspiel zwischen PBSE, Enzym und Triton X-100 untersucht werden. In Abb. 86 sind die Ergebnisse der jeweiligen Substratumsetzungen dargestellt.

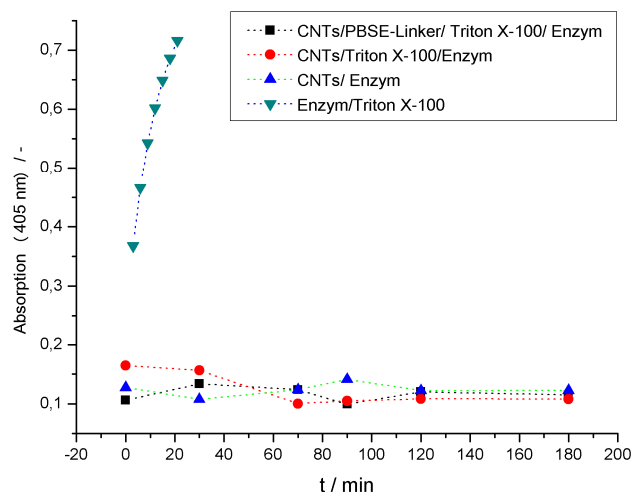


Abb. 86: Ergebnisse der Substratumsetzungen bei pH 7,5 zur Bestimmung der spezifischen Anbindung des Enzyms an die Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe des Linkermoleküls PBSE. Der gezielte Einsatz von Triton X-100 führt ausschließlich zu enzymlosen Nanokompositen. Als Enzymsubstrat wurde ONPG eingesetzt und die Konzentration an abgespaltenem o-Nitrophenol photometrisch bei 405 nm bestimmt.

Um auszuschließen, dass Triton X-100 eine deaktivierende Wirkung auf das Enzym  $\beta$ -Galactosidase ausübt und somit die Ergebnisse verfälschen könnte, wurde zunächst eine Kinetik als Blindmessung durchgeführt, in der eine Enzymlösung mit Triton X-100 versetzt wurde. Wie Abb. 86 zeigt, ist eindeutig noch eine Aktivität des Enzyms  $\beta$ -Galactosidase zu erkennen und Triton X-100 besitzt keine inhibierenden Eigenschaften gegenüber dem Enzym. Dagegen zeigte eine Inkubation von CNT-Substrat mit der reinen Enzymlösung ohne die Verwendung eines Linkermoleküls wie PBSE keine Aktivität. Eine unspezifische Anlagerung oder Anbindung des Enzyms direkt an die Kohlenstoffnanoröhren konnte damit nicht nachgewiesen werden.

Im Gegensatz dazu wirkt Triton X-100 als ein Molekül mit hoher Affinität zu den Nanoröhren. Zum einen gab es keine Substratumsetzung nach Inkubation der Probe mit Triton X-100 und Enzym, zum anderen wurde auch keine Aktivität verzeichnet, wenn zuvor das Linkermolekül auf die Kohlenstoffnanoröhren aufgebracht wurde. Auch hier hatte Triton X-100 einen so hohen Belegungsgrad, dass keine kovalente Bindung zwischen PBSE und dem Enzym ausgebildet werden konnte. Demnach ist eine Verknüpfung von Enzym und Kohlenstoffnanoröhren nur über den Linker PBSE möglich und kann durch den Einsatz von Triton X-100 unterdrückt werden. Triton X-100 ist auch bei den selbsthergestellten Nanoröhren als Molekül mit hoher Affinität einsetzbar. Demnach dürften auch Detergenzien wie Tween (s. Teil I, Kapitel 6) für die Funktionalisierung der selbsthergestellten Kohlenstoffnanoröhren einsetzbar sein.

Wie in Abb. 85 schon gezeigt, konnten Enzymaktivitäten auch noch nach 14 Tagen nachgewiesen werden. Für weitere Untersuchungen der Enzymstabilität wurden vier Ansätze zusammengestellt, um eine höhere Aussagekraft über die Stabilitätsmessungen zu erhalten. Es wurden die unterschiedlichen Blockstrukturen der Kohlenstoffnanoröhren auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substraten mit den Maßen von 2 cm x 2 cm mit beiden Varianten (Kapsel und kommerzielle Variante) der  $\beta$ -Galactosidase kombiniert. Anschließend wurden enzymkinetische Messungen zur Überprüfung der Stabilität durchgeführt. Die Ergebnisse für alle vier Varianten sind in Abb. 87 graphisch zusammengefasst. Direkt daran angegliedert sind in

Tabelle 6 die ermittelten Anfangssteigungen aus den Kurven für Abb. 87 a-d auflistet. Aus den prozentualen Verhältnissen können Rückschlüsse auf den Aktivitätszustand des Enzyms geschlossen werden.

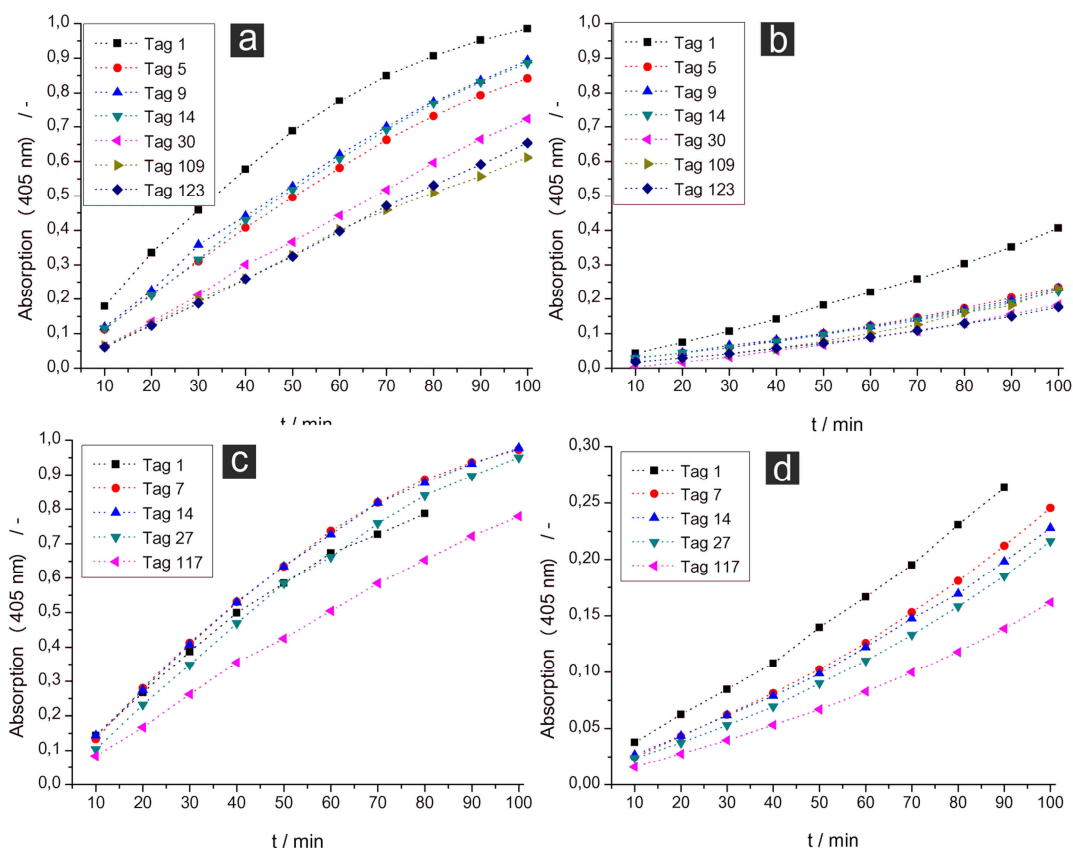


Abb. 87: Ergebnisse der Enzymkinetiken zur Untersuchung der Enzymstabilitäten an angebundenem Enzym bei pH 7,5 für einen größeren Zeitraum von bis zu 123 Tagen. a) Verwendung der großen, rechteckigen Blockstrukturen mit dem Enzym aus der Kapsel bezogen, b) Verwendung der groben Blockstrukturen mit der kommerziellen Enzymvariante, c) Verwendung der feineren, quadratischen Blockstrukturen mit dem Enzym aus der Kapsel bezogen, d) Verwendung der quadratischen Blockstrukturen mit der kommerziellen Enzymvariante. Als Substrat wurde ONPG eingesetzt. Freiwerdendes o-Nitrophenol wurde photometrisch bei 405 nm bestimmt.

Tabelle 6: Zusammenfassung der ermittelten Steigungen aus den Stabilitätsmessungen aus Abb. 87 a-d. Es sind immer die Steigungen für Start- und Endmessungen angegeben, sowie die prozentuale Restaktivität, bezogen auf die Anfangsmessung von Tag 1.

a)	Tag	Steigung	[%]
	1	0,01187	100
	117	0,00909	76
c)	Tag	Steigung	[%]
	1	0,01321	100
	123	0,00632	47

b)	Tag	Steigung	[%]
	1	0,00228	100
	117	0,00125	54
d)	Tag	Steigung	[%]
	1	0,00329	100
	123	0,00117	35

Aus den Ergebnissen in Tabelle 6 wird ersichtlich, dass nach vier Monaten immer noch eine Aktivität bei allen Varianten vorhanden war. Dabei zeigte die Enzymvariante aus der Kapsel eine höhere

Aktivität mit 76 % nach 117 Tagen auf der rechteckigen Blockstruktur, bzw. 47 % nach 123 Tagen auf der quadratischen Blockstruktur. Die Umsatzkurven aus den Messungen mit der kommerziellen Enzymvariante zeigen einen nicht-sigmoidalen Verlauf. Der Ursprung der Kurvenform liegt allerdings nicht in einer Deaktivierung des Enzymsystems während der Messung, sondern an dem gewählten pH-Wert von 7,5. Der Hersteller gibt ein pH-Optimum von 4,5 an.

Zum Vergleich beider Systeme wurde aber der Phosphatpuffer, pH 7,5 eingesetzt. Für die kommerzielle Enzymvariante von  $\beta$ -Galactosidase liegen die Werte der Steigungen an Tag 117 mit 54 % bzw. Tag 123 mit 35 % etwas unterhalb der Enzymvariante aus der Kapsel. Beim Vergleich beider Enzymsysteme lassen sich Unterschiede in der Kurvenverläufen über die Zeit feststellen. Während bei der Kapselvariante der Abfall der Aktivität relativ konstant verläuft, existiert ein Sprung bei der kommerziellen Variante. Dieser Effekt tritt verringert zwischen Tag 1 und Tag 5 bei der Kopplung an die groben Blockstrukturvariante (s. Abb. 87 b) auf und verstärkt sich etwas mehr bei der Kombination von kommerzieller  $\beta$ -Galactosidase und den feinen, quadratischen Blockstrukturen (s. Abb. 87 d) zwischen Tag 1 und Tag 7. Dieser weitaus mehr ausgeprägte Abfall bei der kommerziellen Variante könnte in der Wahl des Puffersystems gelegen haben. Allerdings bewegt sich die Abnahme der Enzymaktivität nach diesem sprunghaften Abfall simultan zu der Kapselvariante. Demnach sind beide Enzymvarianten bei der Verwendung des Phosphatpuffers und einem pH- Wert von 7,5 geeignet. Dabei muss das verwendete Puffersystem immer in Betracht gezogen werden. Für die Verdeutlichung der pH-Abhängigkeit wurden die maximalen Geschwindigkeitskonstanten für beide Enzymtypen in freier Lösung in einem pH-Bereich von 4,5-7,5 bestimmt.

$v_{\max}$  beschreibt als Größe die maximale Geschwindigkeit der Substratumsetzung. Dabei ist jedes Enzym mit einem Molekül Substrat beladen und das Enzymsystem gesättigt. Die Werte für  $v_{\max}$  wurden im Bereich von pH 4,5 bis pH 8,5 bestimmt und in Abb. 88 zusammengefasst.

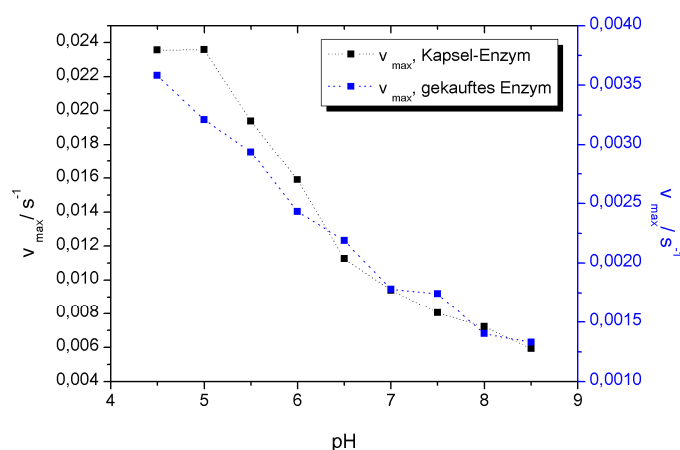


Abb. 88: Graphische Darstellung der ermittelten Werte von  $v_{\max}$  in Abhängigkeit des pH-Wertes für  $\beta$ -Galactosidase in freier Lösung bezogen aus der Kapsel (schwarz) und der kommerziellen Variante (blau). Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen beider Messreihen.

Abb. 88 zeigt die Ergebnisse aus der Bestimmung von  $v_{\max}$  in Abhängigkeit des pH-Wertes für beide Enzymvarianten in freier Lösung. Die Ergebnisse der einzeln bestimmten Werte für  $v_{\max}$ , die zur zusammenfassenden Abb. 88 geführt haben, sind im Anhang in Abb. 106 und Abb. 107 aufgeführt. Für beide Enzymsysteme liegt der höchste Wert für  $v_{\max}$  bei pH 4,5 und nimmt zum basischen Bereich hin weiter ab, wobei eindeutig sichtbar ist, dass  $v_{\max}$  der kommerziellen Enzymvariante um den

---

zehnfachen Faktor geringer ist. Für die Ansätze wurden gleich viele Mengen an Enzym eingesetzt und beide Enzyme stammen aus dem gleichen Schimmelpilzorganismus *Aspergillus oryzae*. Allerdings ist nicht bekannt, ob beide Enzyme auch die gleiche Aminosäuresequenz besitzen, welche sich in Stabilität, Aktivität und Substratspezifität des Enzyms auswirken würden. Die Gensequenz und die darauf aufbauende Aminosäuresequenz der Kapselvariante konnte beim Hersteller nicht erfragt werden.

Neben dem pH-Optimum und der optimalen Enzymkonzentration gibt es auch immer eine optimale Substratkonzentration. Bis zu diesem Stand der Untersuchungen wurde das pH-Optimum bereits untersucht und die Enzymkonzentration kann durch die Größe der Substratwahl beeinflusst werden. Doch bevor mehr auf den Aspekt der Enzymkonzentration eingegangen wird, soll zunächst das Thema der Substratkonzentration behandelt werden. Es wurden Si/SiO<sub>2</sub>-Substrate mit rechteckigen und quadratischen Strukturtypen (s. Abb. 81) enzymatisch funktionalisiert und anschließend durch Variation der Endkonzentration im Bereich von 0,2 -20 mM von ONPG die Substratumsetzungen durchgeführt. Es wurde das Enzym aus der Kapsel verwendet, da dieses im Bereich von pH 7,5 mehr Aktivität und einen linearen Anstieg bei den bisherigen Umsetzungen gezeigt hatte. Durch die Festlegung der höchsten Anfangsgeschwindigkeit konnte die optimale Substratkonzentration für diese beiden CNT-Blockstrukturen mit den Maßen von 2 cm x 2 cm ermittelt werden. In Abb. 89 werden die Ergebnisse aus den enzymkinetischen Messungen dargestellt und durch Auftragung der ermittelten Anfangssteigungen gegen die Substratkonzentration die optimale Substratkonzentration bestimmt. Für die rechteckigen Anordnungen ergab sich eine optimale Endkonzentration an Substrat von 0,4 mM (s. Abb. 89 b), für die quadratischen Anordnungen eine Endkonzentration von 0,8 mM (s. Abb. 89 d). Dieser minimale Unterschied der Endkonzentrationen wird vernachlässigt.



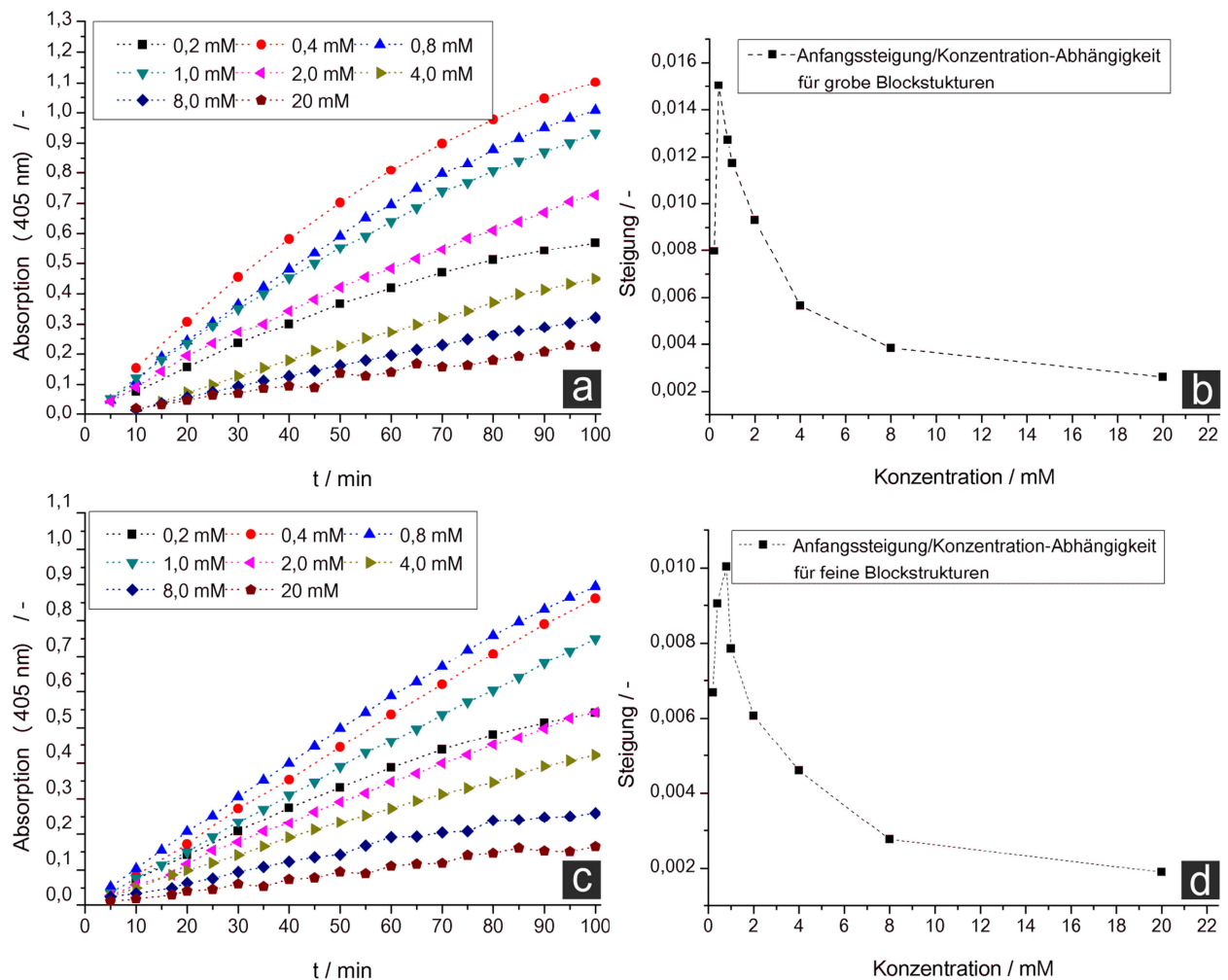


Abb. 89: Ergebnisse der Enzymkinetiken mit Variation der Konzentration von ONPG im Bereich von 0,2 mM-20 mM. Für die Untersuchungen wurde das Enzym aus der Kapsel verwendet. a) Untersuchung am System der rechteckigen Blockstrukturen mit b) Auftragung der Anfangssteigungen gegen die Konzentration an ONPG bei pH 7,5, c) Untersuchung am System der quadratischen Blockstrukturen mit d) Auftragung der Anfangssteigung gegen die Konzentration an ONPG bei pH 7,5.

Die Änderung der Enzymkonzentration kann nur durch mehr oder weniger dargebotene CNT-Fläche erreicht werden, an dem die Enzyme verankert sind. Im Idealfall soll bei einer doppelt so großen funktionalisierten CNT-Fläche doppelt so viel Substrat in gleicher Zeit oder aber gleiche Menge an Substrat in der halben Zeit im Vergleich zu halbgroßen Substraten umgesetzt werden. Ob tatsächlich eine Linearität zwischen Umsatz und CNT-Fläche gegeben ist, soll mit dem nachfolgenden Experiment überprüft werden.

Für diese Fragestellung wurden zwei Substrate (I & II) in den Größen von 2 cm x 2 cm, belegt mit dem quadratischen Strukturtyp, mit der kommerziellen Enzymvariante von  $\beta$ -Galactosidase inkubiert und die Anfangsgeschwindigkeiten aus dem Umsatzverlauf von ONPG bei pH 4,5 bestimmt. In einem zweiten Schritt wurden die zuvor separierten Substrate zusammengeführt (I + II) und erneut eine Enzymkinetik durchgeführt. Die Ergebnisse aller drei Messungen sind in der nachfolgenden Abb. 90 graphisch dargestellt.

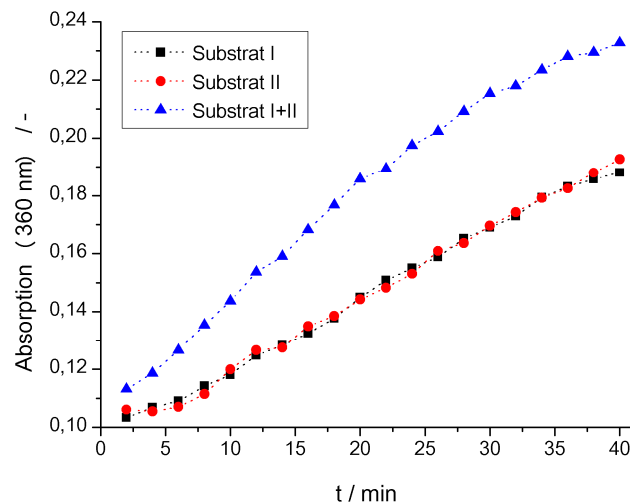


Abb. 90: Graphische Darstellung der Ergebnisse aus den Umsetzungen von ONPG der Substrate I (schwarz) mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 0,0025 und II (rot) mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 0,00246, sowie der Kombination aus I +II (blau) mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 0,00446 mit der kommerziellen Varianten von  $\beta$ -Galactosidase bei pH 4,5.

Für Substrat I ergibt sich eine Anfangssteigung von 0,0025, für Substrat II 0,00246 und für die Kombination von beiden eine Anfangssteigung von 0,00446. Die Steigungen und Kurvenverläufe von I und II sind deckungsgleich. Das entspricht zwei relativ gleich großen Substraten, die bei idealer Funktionalisierung mit Enzym die gleichen Umsätze garantieren. Bei Addition der Steigungen aus I und II ergibt das mit der Steigung aus der Kombination von I + II eine relativ hohe Übereinstimmung von 89,9 %. Damit wurde gezeigt, dass eine Linearität zwischen Umsatz und CNT-Fläche gegeben ist.

### 3.1.3 Fructose-6-phosphataldolase als Enzymmodell

Nach der erfolgreichen Etablierung der Kombination aus dem Enzym  $\beta$ -Galactosidase mit Kohlenstoffnanoröhren wurde ein weiteres Enzymsystem, getestet. Die Ergebnisse sollen hier vorgestellt werden. Die Arbeiten mit dem zweiten Enzymmodell Fructose-6-phosphataldolase sind Gegenstand einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Wolf-Dieter Fessner (Technische Universität Darmstadt). In der nachfolgenden Abb. 91 wird das Multienzymmodell skizziert, welches zur Verfügung steht. Im Vordergrund stand das Fructose-6-phosphat-spaltende Enzym FSA (Fructose-6-phosphat-Aldolase, Wildtyp E.C. 4.1.2), welches in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Wolf-Dieter Fessner gezielt untersucht wird und dankeswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde.

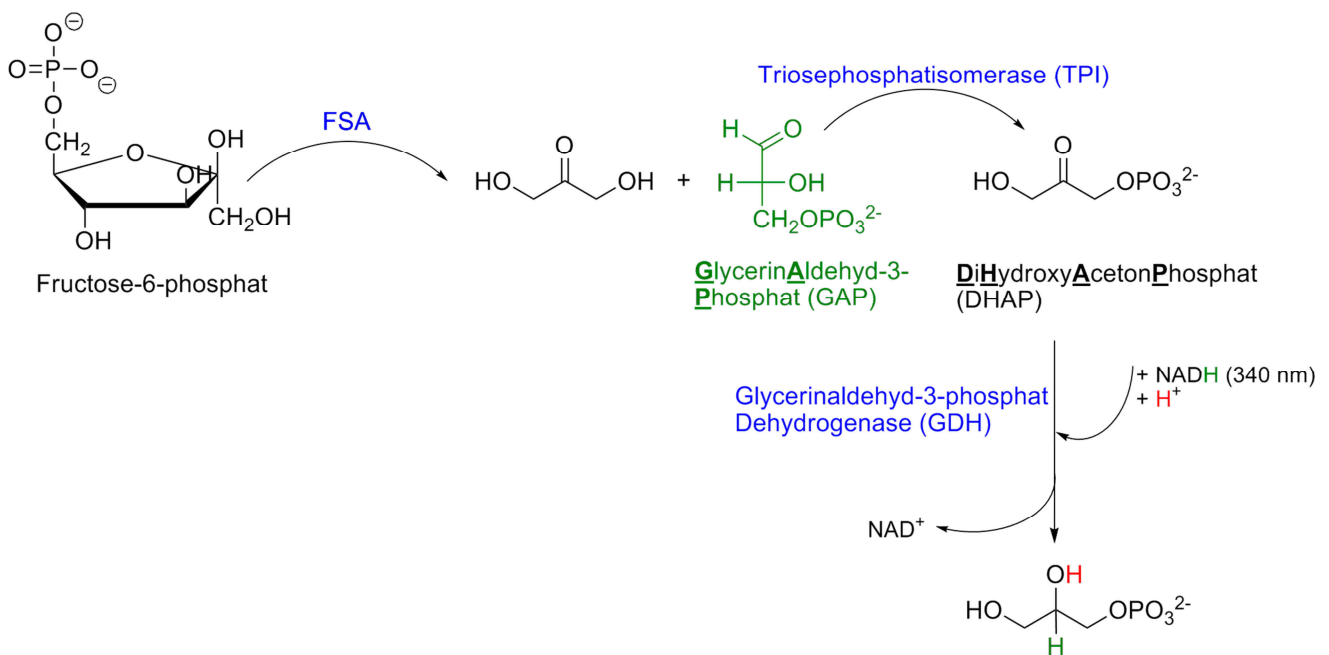


Abb. 91: Enzymatischer Umsatz von Fructose-6-phosphat durch FSA mit nachfolgendem NADH-Verbrauch durch Einsatz der Enzyme Triosephosphatisomerase (TPI) und Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase (GDH).

FSA kann auf umgekehrten Weg auch dazu verwendet, um Fructose-6-phosphat aus den Vorläufern Glycerinaldehyd-3-phosphat (GAP) und Dihydroxyacetonphosphat (DHAP) herzustellen. FSA gehört zu den Klasse I-Aldolasen, die eine reversible Bildung von Fructose-6-phosphat katalysieren können <sup>[141]</sup>. Dabei beschränkt sich die reversible Synthese nicht nur auf Fructose-6-phosphat. Durch die Substitution von GAP können weitere optisch reine Einfachzucker wie Arabinose und ihre Analoga in phosphorylierter Form hergestellt werden <sup>[142]</sup>.

Die Enzyme Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase (GDH) und Triosephosphatisomerase (TPI) werden benötigt, um den Verbrauch des Stoffes NADH zu gewährleisten. Indem die Spaltprodukte der FSA weiter umgesetzt werden, kann die Abnahme der NADH-Konzentration mittels UV-VIS-Spektroskopie bei einer Wellenlänge von 340 nm detektiert werden. Durch die Auftragung gegen die Zeit wird die Umsatzkurve erhalten, die wie bei ONPG durch ein Chromophor, in diesem Fall der Verbrauch des Chromophors NADH, untersucht wird. Die Kopplung des Enzyms FSA erfolgte nach der gleichen Vorgehensweise wie bei der Kombination von  $\beta$ -Galactosidase mit Kohlenstoffnanoröhren,

wobei neben dem Substrat NADH die Enzyme Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase (GDH) und Triosephosphatisomerase (TPI), sowie Fructose-6-phosphat in die Reaktionslösung gegeben werden.

Für die Experimente wurden blockartige Strukturen mit den Maßen von 1330  $\mu\text{m}$  Länge, 770  $\mu\text{m}$  Breite und einer Höhe von ca. 1 mm verwendet (s. Abb. 92). Die Gesamtgröße der eingesetzten Substrate lag bei 1,5 cm x 3 cm, bestehend aus einer Gesamtanzahl von 150 bis 160 Blöcken.

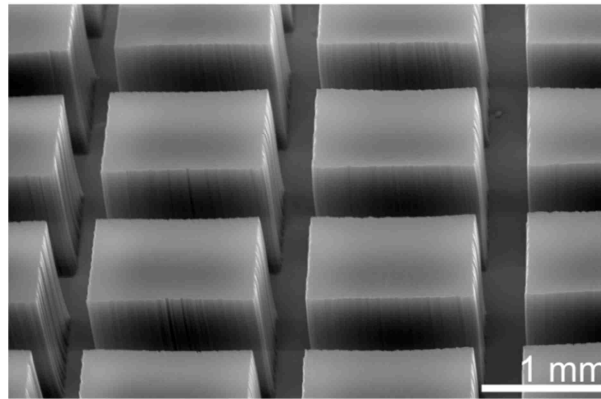


Abb. 92: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der verwendeten Blockstrukturen mit einer rechteckigen Anordnung mit einer Länge von ca. 1330  $\mu\text{m}$  und einer Breite von ca. 770  $\mu\text{m}$ .

Wie bei dem Enzymmodell  $\beta$ -Galaktosidase wurde auch hier auf eventuelle Nebenreaktionen zwischen der umzusetzenden Substanz, hier NADH, und dem kohlenstoffhaltigen Substrat geprüft. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Kohlenstoffnanoröhren einen Abfall der NADH-Konzentration bewirken. Als Ursache könnte eine Zersetzung des Chromophors durch oder eine unspezifische Eigenadsorption an den Kohlenstoffnanoröhren verantwortlich sein. Um eine unspezifische Eigenadsorption auszuschließen, wurde eine CNT-Probe mit Triton X-100 behandelt, anschließend NADH hinzugegeben und der Abfall über die Zeit photometrisch untersucht. Als Negativkontrolle diente eine unbehandelte CNT-Probe (s. Abb. 93).

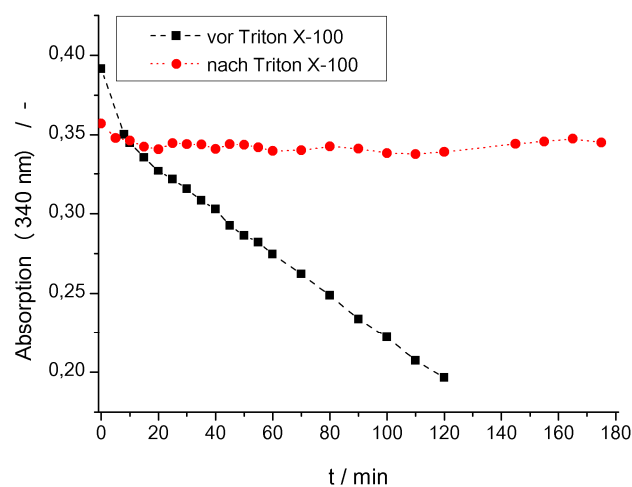


Abb. 93: Graphische Darstellung der Ergebnisse aus dem Abfall der NADH-Konzentration, hervorgerufen durch die Eigenadsorption von NADH an die Kohlenstoffnanoröhren. Dabei kann die Verwendung von Triton X-100 (rot) diese Eigenadsorption unterbinden. Die Abnahme von NADH wurde photometrisch bei 340 nm und bei einem pH-Wert von 7,5 bestimmt.

Durch die Verwendung von Triton X-100 konnte keine Abnahme der NADH-Konzentration mehr festgestellt werden. Demnach wurde die Eigenadsorption von NADH an Kohlenstoffnanoröhren als Ursache angesehen.

Anschließend sollte geklärt werden, ob es auch möglich ist, die Kohlenstoffnanoröhren soweit mit Protein zu sättigen, dass die Eigenadsorption von NADH, wie im Fall von Triton X-100, blockiert werden kann. Dafür wurden zwei verschiedene Vorgehensweisen gewählt. Auf der einen Seite wurde das Protein FSA die Verwendung von PBSE an die Kohlenstoffnanoröhren angebunden. Auf der anderen Seite wurde auf die Verwendung von PBSE verzichtet, um so eine eventuelle unspezifische Anlagerung des Proteins zu erreichen.

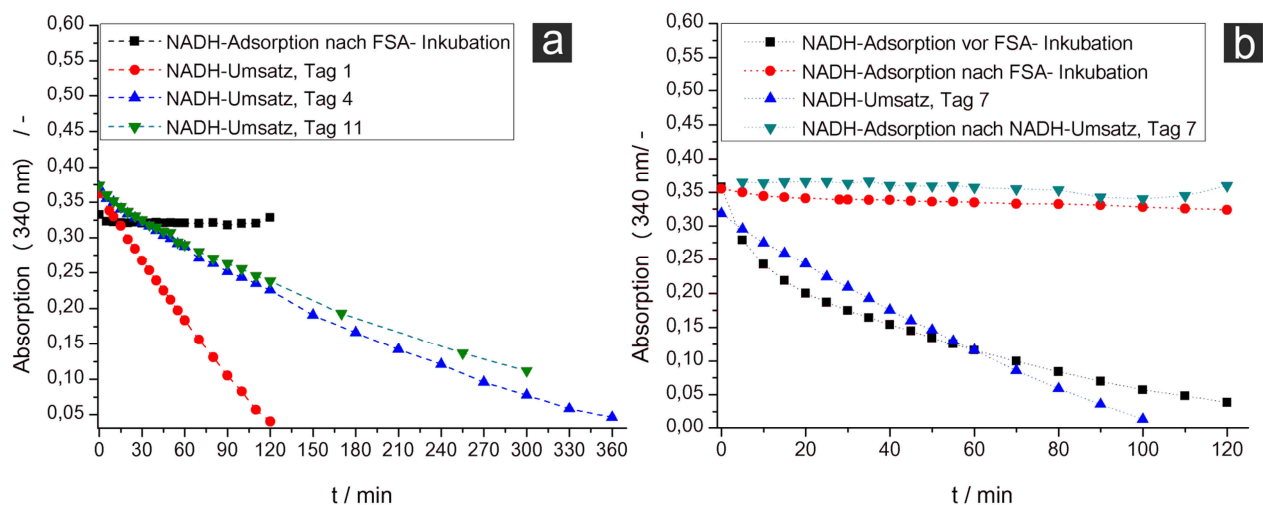


Abb. 94: Graphische Darstellung der Ergebnisse aus dem Abfall der NADH-Konzentration, hervorgerufen durch die Eigenadsorption von NADH an die Kohlenstoffnanoröhren bzw. die enzymatische Umsetzung von NADH bei einer a) unspezifischen Anlagerung von FSA, b) spezifische Anbindung von FSA mit Hilfe des Linkermoleküls PBSE. Die Abnahme von NADH wurde photometrisch bei 340 nm und bei einem pH-Wert von 7,5 bestimmt.

Abb. 94 belegt für beide Fälle, dass es möglich ist, eine komplette Beschichtung der Nanoröhren mit FSA zu erreichen. Die Eigenadsorption von NADH wird damit vollständig unterbunden. Im Fall der Anlagerung von FSA ohne die Verwendung von PBSE als Linkermolekül (s. Abb. 94 b) kann lediglich eine unspezifische Anlagerung an die Nanoröhren erfolgen, die aber auch nach sieben Tagen intensiver Waschvorgänge noch bestehen bleibt. Der Substratumsatz NADH zeigt eine Aktivität des Enzyms FSA an, wodurch eine Anlagerung des Enzyms mit vollständig einhergehender Denaturierung ausgeschlossen werden kann. Diese Aktivität entspricht dem gleichen Substratumsatz wie nach spezifischer Anbindung der FSA an Tag 1 (s. Abb. 94 a).

Da eine kovalente Anbindung der Enzyme an die Kohlenstoffnanoröhren bevorzugt wurde, um weitaus später eintretende Ablösungsvorgänge an Enzym bei unspezifischer Anlagerung ausschließen zu können, wurde eine Stabilitätsmessung nur für die kovalent gekoppelte Variante durchgeführt. Es zeigt sich, dass hier die Aktivität bereits an Tag 4 um ca. 58 % abgenommen hat und bei Tag 11 immer noch stabil bei diesem Wert bleibt.

Obwohl anorganische Phosphate als kompetitive Inhibitoren für FSA <sup>[141]</sup> bereits einen Effekt ab 5 mM zeigen, kann in diesem Fall eine recht lange Aktivität verzeichnet werden. Normalerweise wird ein Glycylglycin-Puffer, pH 7,5 verwendet. Bei der anschließenden Inkubation mit dem eben genannten

Puffer sollte geklärt werden, ob es möglich ist, das Enzym wieder zu regenerieren und den Substratumsatz erneut zu erhöhen (s. Abb. 95).

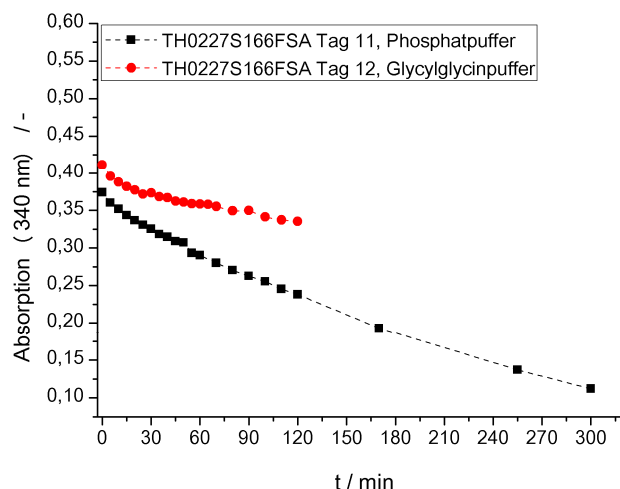


Abb. 95: Graphische Darstellung der Ergebnisse aus dem Abfall der NADH-Konzentration, hervorgerufen durch die enzymatische Umsetzung von NADH bei einer unspezifischen Anlagerung von FSA. Dabei sind zum Vergleich der Umsatz an Tag 11 in Phosphatpuffer, pH 7,5 und Tag 12 in Glycylglycinpuffer, pH 7,5 gegenübergestellt.

Aus den Ergebnissen (s. Abb. 95) wird deutlich, dass eine Reaktivierung des Enzyms FSA in Glycylglycin-Puffer nicht erzielt werden konnte. Die Aktivität des Enzyms nimmt sogar weiter ab, obwohl das Reaktionsmedium gewechselt wurde. Untersuchungen in reinem Glycylglycin-Medium konnten nicht durchgeführt werden, da eine Ankopplung des Enzyms FSA an die Kohlenstoffnanoröhren in Glycylglycin-haltigen Medien nicht möglich ist. Die primäre Aminogruppe (s. Abb. 96) des Mediums steht in Konkurrenz mit der Aminogruppe des zu koppelnden Enzyms und kann demnach nicht oder nicht genügend Protein angekoppelt werden.

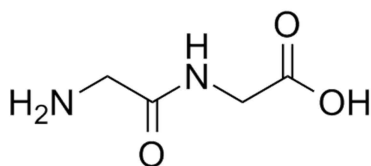


Abb. 96: Schematische Darstellung der Struktur von Glycylglycin.



---

### 3.1.4 Fazit für die Immobilisierung von Enzymen auf Kohlenstoffnanoröhren

Die Anbindung von  $\beta$ -Galactosidase an vertikal angeordnete Kohlenstoffnanoröhren erfolgte spezifisch über den Einsatz von PBSE. Bei Abwesenheit von PBSE konnte keine enzymatische Aktivität auf den Kohlenstoffnanoröhren verzeichnet werden, was in einer gezielten Anwendung der Kohlenstoffnanoröhren resultiert. Auch die ausbleibende Umsetzung des eingesetzten Enzymsubstrats ONPG mit den reinen Kohlenstoffnanoröhren bietet weitere Vorteile. Ebenso ist ein proportionaler Umsatz von ONPG zu angebotener CNT-Enzymkomposit-Fläche gegeben. So kann je nach Wunsch die Kompositgröße der vorhandenen Substratmenge angepasst werden. Mit dem gekoppelten Enzym können pH-Optimum und bezogen auf die Kompositgröße Substratkonzentration untersucht und bestimmt werden, ohne dabei neue Enzymmengen einzusetzen. Zwei Varianten von  $\beta$ -Galactosidase haben gezeigt, dass auch noch eine Restaktivität von 35 % bis 57 % (kommerzielle Enzymvariante) bzw. 47 % bis 75 % (Enzym, erhalten aus Kapsel) in einem großen Zeitraum von 117-123 Tagen besteht. Das macht die Kombination aus Nanomaterial und biochemischen Komponenten sehr attraktiv für die heterogene Katalyse in Bezug auf die lange Einsatzmöglichkeit dieser Materialien im aktiven Zustand. Mit der Anbindung des Enzyms  $\beta$ -Galactosidase an die Kohlenstoffnanoröhren und den nachfolgenden Untersuchung wurde eine Vorgehensweise etabliert, die eine Grundlage für weitere Enzyme darstellt.

Mit dem Enzym FSA in Kombination mit Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase und Triosephosphatisomerase konnte ein System mit stationärer und mobiler Phase an Katalysator vorgestellt werden. Obwohl weitaus komplexer als das System der  $\beta$ -Galactosidase, da hier unspezifische Anlagerungen des Enzymsubstrats NADH, sowie der FSA stattfinden, war es möglich ein System aufzubauen, welches enzymatische Aktivität für mehrere Tage aufwies.

Zudem hat sich NADH als geeigneter Chromophor bei der Oberflächenuntersuchung von Kohlenstoffnanoröhren herausgestellt, wenn es darum geht Wechselwirkungen zwischen Nanoröhren und Biomolekülen, in diesem Fall der FSA, zu untersuchen. Durch den ausbleibenden Abfall der NADH-Konzentration kann auf eine vollständige Belegung der Nanoröhren mit Biomolekülen geschlossen werden.

## 3.2 Auf Kohlenstoffnanoröhren-basierende Biobrennstoffzellen

### 3.2.1 Zielsetzung & Motivation

Biobrennstoffzellen (engl. *enzymatic biofuel cells*, EBFCs) finden immer mehr Interesse in der Elektrochemie <sup>[143]</sup> und werden als potentielle Energiespeicher für transportfähige und implantierbare Bauteile in der Medizin und Biosensorsystem gesehen <sup>[144]</sup>.

Durch den Einsatz von Enzymen - Reduktase und Oxidase - kann über eine Verbrückung ein Stromfluss erzeugt werden. In Abb. 97 ist ein konkretes Beispiel einer Biobrennstoffzelle gezeigt. Bei den angegebenen Enzymen handelt es sich um die später verwendeten Proteine.

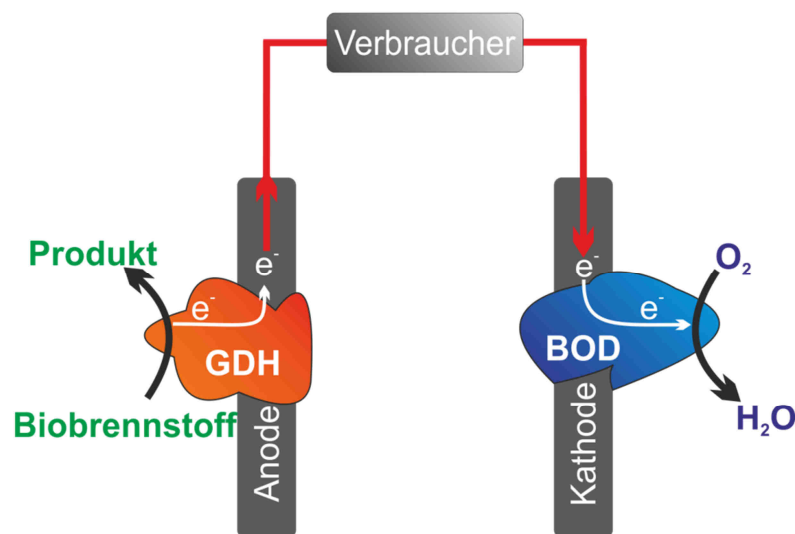


Abb. 97: Schematische Darstellung einer Biobrennstoffzelle mit enzymfunktionalisierten Elektroden. Die Anode ist mit GDH bzw. PQQ-GDH (PyrrolQuinolinQuinon-abhängige GlucoseDeHydrogenase). An der Kathode wurde BOD (Billirubinoxidase) immobilisiert. Durch die Umsetzung des Biobrennstoffs, hier Glucose, und der anschließenden Reduktion von Sauerstoff zu Wasser, entsteht ein Stromfluss, der durch den Verbraucher abgegriffen werden kann.

In diesem Beispiel wird die PyrrolQuinolinQuinon-abhängige GlucoseDeHydrogenase (PQQ-GDH) als Reduktase und Billirubin-Oxidase (BOD) als Oxidase verwendet. Bevor die Enzyme vorgestellt werden, soll zunächst die Kohlenstoffnanoröhre als geeignetes Elektrodenmaterial diskutiert werden, da in diesem Abschnitt der Arbeit einer Biobrennstoffzelle, basierend auf Kohlenstoffnanoröhren, konstruiert werden soll.

Für den Einsatz der Nanoröhren als Elektroden gibt es unterschiedliche Methoden. Eine Möglichkeit der Verwendung der Nanoröhren bietet die Form des „buckypapers“.

Unter „buckypaper“ wird eine aggregierte Form von Kohlenstoffnanoröhren bezeichnet. Durch den Einsatz von nicht-ionischen Tensiden wie Natriumdoceylsulfat (SDS) werden die Nanoröhren in Lösung dispergiert und dann die Lösung durch eine feinporige Membran filtriert. Die Nanoröhren setzen sich dabei als feiner papierartiger Film mit einer Dicke von 120  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$  auf der Membran ab <sup>[145]</sup>. Buckypaper ist ein leitfähiges Material, welches Leitfähigkeitswerte im Bereich von Kupfer erreicht und als Kontaktmaterial, z.B. in der Batterieforschung Verwendung findet <sup>[146]</sup>. In Abb. 98 ist eine fotografische Darstellung und eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dieses Materials gezeigt.

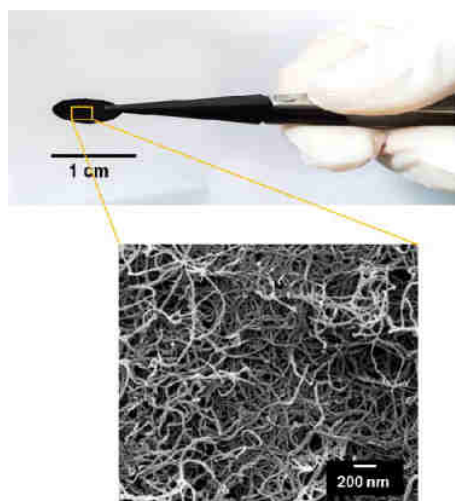


Abb. 98: Fotografische Darstellung und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines produzierten „buckypapers“ (entnommen aus <sup>[147]</sup>).

Der elektronenmikroskopischen Aufnahme ist zu entnehmen, dass hier keine Vorzugsrichtung der Kohlenstoffnanoröhren vorliegt und das Material auch nicht sehr dicht gepackt ist. Es hat sich lediglich ein Film aus Nanoröhren gebildet, der dann direkt Verwendung findet.

Um aber die maximale Leistung eines elektrischen Bauteils zu erhalten, ist es nötig, dass die Kontaktflächen nur sehr geringe Widerstände aufweisen. In diesem Fall zwischen der Baueinheit und den Nanoröhren. Aus diesem Grund hat sich die CVD-Methode bewiesen, die es möglich macht, die Nanoröhren direkt auf dem Material zu synthetisieren und den Kontaktwiderstand zu minimieren <sup>[148]</sup>. Es sind Arbeiten bekannt, in denen vertikal angeordnete Nanoröhren auf verschiedenen Metallfolien wie Nickel, Chrom, Eisen <sup>[149]</sup> oder Titan <sup>[150]</sup> synthetisiert wurden. Auch ist eine Beschichtung von Indium-Zinn-Oxid geträgertem Silizium möglich <sup>[151]</sup>.

Indem die Kohlenstoffnanoröhre als hochleitender Nanodraht den Kontakt zwischen Bauteil und Enzym herstellt, ergibt sich eine effektive elektrische Kommunikation <sup>[144]</sup>. Diese kann zwischen Enzym und Elektrode entweder durch einen direkten Elektronentransfer <sup>[152]</sup> (DET, engl. *direct electron transfer*) oder durch ein Vermittlermolekül (z.B. Osmium-Komplexe), einen Mediator <sup>[153]</sup> (MET, engl. *mediated electron transfer*) übertragen werden.

Wie in Abb. 97 schematisch schon angedeutet, wurde die Anode mit dem Enzym GDH und die Kathode mit BOD modifiziert. Durch die Hinzugabe eines Biobrennstoffs, in diesem Fall Glucose, und der anschließenden Reduktion von Sauerstoff, entsteht ein Stromfluss. Es konnte gezeigt werden, dass die Enzyme GDH und BOD hohe Enzymaktivität bei physiologischen pH-Werten zeigen. Während GDH O<sub>2</sub>-unempfindlich ist <sup>[154]</sup>, wird BOD als bevorzugtes Enzym für Sauerstoffreduktionen eingesetzt. Beide Enzyme zeigen ein breites Anwendungsfenster, da sie über verschiedene Methoden an Materialien gebunden werden konnten und immer noch Enzymaktivität besitzen. So sind Arbeiten bekannt, in denen GDH über Anilin eine kovalente Verknüpfung zu Kohlenstoffnanoröhren eingeht <sup>[155]</sup> oder bei PQQ-aktiviertem „buckypaper“ enzymatische Aktivität festzustellen war <sup>[156]</sup>. BOD wurde schon mit leitfähigem Material wie Kohlenstoff <sup>[157]</sup>, Gold <sup>[158]</sup> oder Kohlenstoffnanoröhren <sup>[159]</sup> kombiniert. Die Grundlage für die hier vorgestellten Untersuchungen bildeten die Forschungen von Javier *et al.* und Liu *et al.*, in denen mehrwandige <sup>[148]</sup> bzw. bambusartige Kohlenstoffnanoröhren <sup>[160]</sup> verwendet wurden.

### 3.2.2 Ergebnisse & Diskussion

Die Entwicklung einer Biobrennstoffzelle wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Fred Lisdat (Technische Hochschule Wildau) durchgeführt. Dazu wurden in eigener Arbeit CNT-Blöcke mit den Maßen  $375\ \mu\text{m} \times 375\ \mu\text{m}$  auf elektrisch leitenden Siliziumchips (Sb-dotiert) mit den Maßen von  $5\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$  hergestellt. Abb. 99 a zeigt eine Fotografie dieser Chips, sowie die durchgeführten Charakterisierungen, die REM (Abb. 99 b), TEM (Abb. 99 c) und Ramanspektroskopie der ausgehenden CNT-Materialien (Abb. 99 d) umfassen.

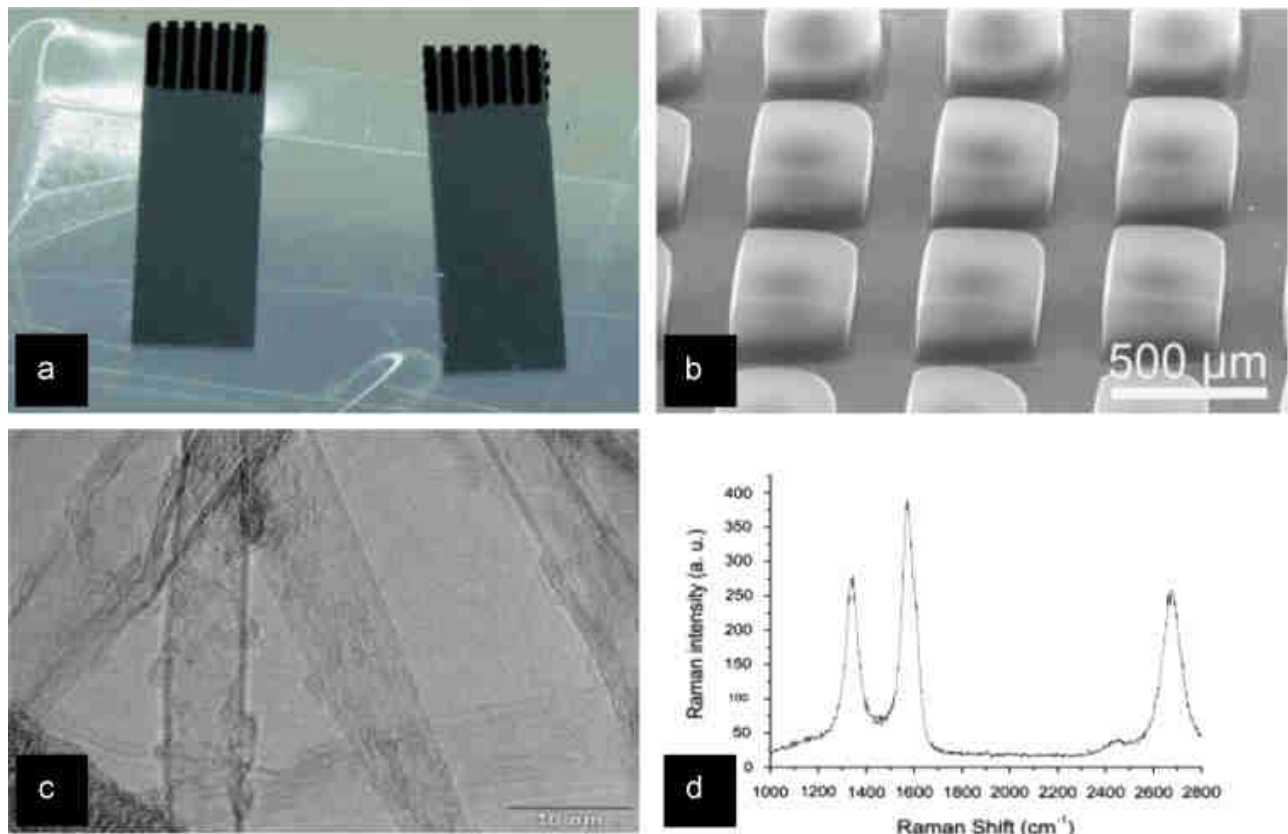


Abb. 99: a) Fotografie von zwei Siliziumchips ( $5\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$ ) mit vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren in Blockform, b) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der blockartigen Anordnung der CNT-Strukturen, c) transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von zweiwandigen Kohlenstoffnanoröhren mit einem Durchmesser von 6-10 nm, d) Raman-Spektrum der Probe mit einem  $I_D/I_G$ -Verhältnis von 0,7 (entnommen aus [144]).

Wie mittels TEM und Ramanspektroskopie gezeigt, wurden für diesen Teil der Arbeit zweiwandige Kohlenstoffnanoröhren mit einem  $I_D/I_G$ -Verhältnis von 0,7 verwendet.

Diese Template wurden in der Gruppe von Herrn Prof. Fred Lisdat biochemisch funktionalisiert, eine EBFC konstruiert und elektrochemische Messungen durchgeführt. Dabei wurden CNT-Chips für die Anode mit Pyrrolquinolinquinon-abhängiger Glucosedehydrogenase (PQQ-GDH) funktionalisiert. Eine feste Verknüpfung zu den Kohlenstoffnanoröhren wurde über den Linker PABMSA (engl. *poly(3-aminobenzoic acid-co-2-methoxyaniline-5-sulfonic acid)*) sowie den Reagenzien EDC und NHS erreicht. Auf der Kathodenseite wurde Billirubinoxidase (BOD) über PQQ/EDC/NHS immobilisiert. Durch Zugabe des Biobrennstoffs Glucose erfolgt die Oxidation der Glucose parallel zur Reduktion von Sauerstoff zu Wasser. Der entstehende Stromfluss kann durch einen Verbraucher abgegriffen werden. Um einen Vergleich zu haben, wurde zusätzlich eine EBFCs, basierend auf Buckypaper-Elektroden

gebaut. Abb. 100 stellt die Ergebnisse der EBFCs mit den beiden Kohlenstoffelektroden „buckypaper“ und „CNT“ dar. Für die EBFC, basierend auf Buckypaper-Elektroden kann eine Leistungsdichte von  $100 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  und  $490 \text{ mV}$  Zellpotential bei einer Stromdichte von  $203 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  verzeichnet werden. Bei der Zelle mit vertikal angeordneten Nanoröhren als Elektroden wurde eine Leistungsdichte von  $130 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  und einem Zellpotential von  $560 \text{ mV}$ , bei einer Stromdichte von  $230 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  verzeichnet. Damit lag die Leistungsdichte etwas oberhalb der vom Typ „buckypaper“.

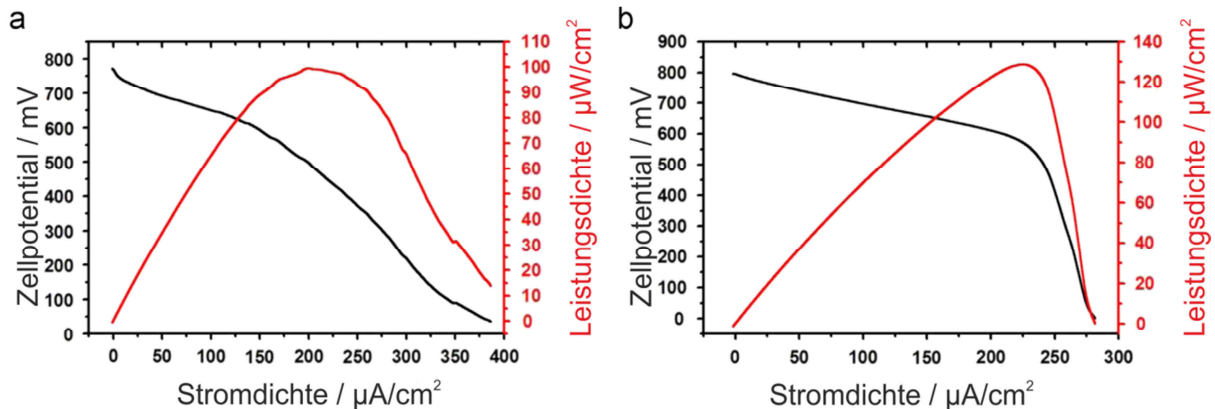


Abb. 100: Ergebnisse aus den elektrogalvanischen Messungen der Biobrennstoffzellen basierend auf Buckypaper (a) und vertikal angeordnete Kohlenstoffnanoröhren (b) als Elektrodenmaterial. Dargestellt sind die Zellspannung und die Leistungsdichte in Abhängigkeit der Stromdichte (entnommen und modifiziert aus <sup>[161]</sup>).

Bisherige Arbeiten mit den gleichen Enzymen hatten dagegen nur sehr geringe Leistungen erreicht. (Tanne <sup>[162]</sup>,  $23 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  und Schubart <sup>[155]</sup>  $65 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Diese Werte konnten nun deutlich verbessert werden. In Tabelle 7 sind neben den eben beiden genannten weitere EBFCs aufgelistet, die auch auf der Grundlage anderer Enzymkombinationen arbeiten. Auch im Vergleich zu diesen Werten konnte eine deutliche Verbesserung bzw. ein ebenso gutes Ergebnis mit der hier vorgestellten Brennstoffzelle erzielt werden.

Tabelle 7: Übersicht erzielter Leistungsdichten einiger EBFCs.

Hersteller	Art der EBFC	Leistungsdichte $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$
Tanne <sup>[162]</sup> , 2010	GDH/BOD	23
Schubart <sup>[155]</sup> , 2012	GDH/BOD	65
Rengaraj <sup>[163]</sup> , 2011	GOD <sup>1</sup> /Lac <sup>2</sup>	43
Filip <sup>[164]</sup> , 2013	FDH <sup>3</sup> /BOD	50
Wang <sup>[165]</sup> , 2012	CDH <sup>4</sup> /BOD	40
Karaskiewicz <sup>[166]</sup> , 2012	NAD-GDH/Lac	131
Scherbahn, Heinlein <sup>[144]</sup> , 2014	GDH/BOD	130

<sup>1</sup> Glucoseoxidase, <sup>2</sup> Laktase, <sup>3</sup> Fructosedehydrogenase, <sup>4</sup> Cellobiosedehydrogenase

Die Reproduzierbarkeit der Werte war durch drei vermessene Brennstoffzellen mit gleichwertigen Ergebnissen gegeben. Auch eine Stabilitätsmessung der Leistungsdichte über zwei Stunden ergab lediglich einen Abfall um 18 %. Eine Messung nach drei Tagen zeigte immer noch eine Leistungsdichte von  $110 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , also nur 16 % Abfall. Dagegen hatten Biobrennstoffzellen aus früheren Arbeiten <sup>[162]</sup>

---

schon direkt nach dem ersten Tag Aktivitätsverluste zu verzeichnen. Nach den ersten Messungen in Glucose-haltigen Pufferlösungen wurden Biobrennstoffzellen in menschlichem Serum durchgeführt, um deren Verhalten in mehr realen, biologischen Bedingungen zu untersuchen. Hierbei lag die Leistungsdichte bei  $41 \pm 7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  und einem Zellpotential bei  $390 \pm 70 \text{ mV}$  für drei überprüfte Zellen. Bei einer Zugabe von Glucose konnte die Leistungsdichte nur sehr wenig erhöht werden, was für eine untergeordnete Rolle der Glucose in diesem Fall spricht. Trotz der geringen Leistungsdichten konnten bisherige Werte bestätigt werden <sup>[155]</sup> <sup>[162]</sup>. Auch eine Stabilität über eine längere Zeitspanne, verbunden mit einem nur geringen Leistungsverlust, konnte nachgewiesen werden.

### 3.3 Fazit für die auf Kohlenstoffnanoröhren-basierende Biobrennstoffzelle

In Folge der Vorstellung der Kombination von  $\beta$ -Galactosidase bzw. Fructose-6-phosphataldolase mit Kohlenstoffnanoröhren als Substrat für heterogen-enzymatische Reaktionen konnte durch Kombination zweier Enzyme (BOD und PQQ-GDH) eine Biobrennstoffzelle konstruiert werden. Die vertikal ausgerichteten Nanoröhren besitzen zwei Funktionen. Sie bieten das Material für die Anbindung der Enzyme, aber auch gleichzeitig werden sie als leitfähige Elektroden benutzt. Hier werden enzymkatalytische Reaktionen genutzt, um Energie in Form von Substraten zu speichern und bei Bedarf in Form von Strom freizusetzen. Beim Vergleich von „buckpaper“ und vertikal ausgerichteten Nanoröhren als Elektroden konnten bereits veröffentlichte Beobachtungen bestätigt werden, dass sich die vertikalen Kohlenstoffnanoröhren besser als Kontaktmaterial eignen.

Mit den ersten Experimenten an den eigenen Nanoröhren konnten Leistungsdichten von  $130 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  erreicht werden. Beim Vergleich mit anderen Arbeitsgruppen, die sich ebenso mit der Konstruktion von Biobrennstoffzellen, basierend auf Kohlenstoffnanoröhren, befassen (s. Tabelle 7), wurden im eigenen Fall mit die höchsten Werte an Leistungsdichten verzeichnet. Weiterführende Versuchsreihen in Kooperation der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Fred Lisdat, Technische Hochschule Wildau, sind geplant. Durch die Bereitstellung von Serien an strukturierten Nanoröhrenanordnungen auf Sb-dotierten Siliziumchips soll ein Einstieg in die Richtung der Biosensorik gegeben werden. Die neuinstallierte CVD-Anlage fördert durch den hohen Durchsatz die benötigten Probenmengen. Während der Biobrennstoff Glucose zuvor dazugegeben werden musste, soll nun die Glucose als Detektionsmolekül dienen. Durch gemessene Leistungsdichten sollen dann Rückschlüsse auf die Glucosekonzentration möglich sein.



---

## 4 Materialien

---

### 4.1 Chemikalien

Aceton	Merck KGaA, Darmstadt
Albumin Fraktion V > 98 %	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe
6-Aminofluorescein	Sigma Aldrich, Steinheim
di-Natriumhydrogenphosphat > 99,5 %	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe
Dimethylformamid	Merck KGaA, Darmstadt
Essigsäureethylester	Merck KGaA, Darmstadt
Essigsäure (1M)	Grüssing GmbH, Filsum
Ethanol	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe
Ethanol p.a., Emsure®	Merck KGaA, Darmstadt
β-Galactosidase aus <i>Aspergillus oryzae</i>	Sigma Aldrich, Steinheim
Laktase-Kapseln 1500 FCC Einheiten	tetesept, Frankfurt am Main
Natriumacetat Trihydrat ≤ 99,5 %	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe
Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat > 99 %	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe
2-Nitrophenol	Sigma-Aldrich, Steinheim
2-Nitrophenyl-β-D-galactopyranosid > 99 %	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe
N, N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 99 %	Alfa Aesar
N-Hydroxysuccinimid, 98 %	Alfa Aesar
Puffer-Lösung zur Kalibrierung pH 4 & pH 7	VWR/ BDH Prolabo
2-Propanol	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe
1-Pyrenbutylsäure 97 %	Alfa Aesar
Roti®Quant (5x Konzentrat)	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe
Tetrahydrofuran	Merck KGaA, Darmstadt
Tri-Natriumcitrat Dihydrat 99,8 %	VWR/ BDH Prolabo
Triton X-100	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe
Zitronensäure Monohydrat	VWR/ BDH Prolabo

### 4.2 Gase

Argon 99,996 %	Air Liquide, Düsseldorf
Ethen 99,9 %	Air Liquide, Düsseldorf
Sauerstoff 99,995 %	Air Liquide, Düsseldorf
Wasserstoff 99,999 %	Air Liquide, Düsseldorf

## 4.3 Lösungen und Puffer

### Enzymtestpuffer pH 7,5

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 100 mM

NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: 100 mM

pH 7,5

### Enzymtestpuffer pH 4.5

NaOAc/AcOH: 100 mM

pH 4,5

### Enzymtestpuffer pH 4.67

NaOAc/AcOH: 100 mM

pH 7,5 mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/ NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (100 mM) einstellen

## 4.4 Verwendete Materialien und Geräte

### Material/ Gerät

### Hersteller/ Firma

Aluminiumdraht 99,999 %

Umicore, Liechtenstein, Balzers

Auto 306 Vacuum Coater

HHV Ltd, West Sussex

Petrischalen, Natronkalkglas,

Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe

Ø 100 mm Höhe 20 mm

Hygrometer, Easydew Transmitter

Michell Instruments

FT-Infrarotspektrometer, Nicolet6700

Thermo Scientific

Mass-FLO Controller 179B

MKS Instruments Deutschland GmbH

Multi Gas Controller 647C

MKS Instruments Deutschland GmbH

Multi®SafeSeal®Tubes farblos

Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe

1,5 mL & 2,0 mL

pH-Meter Five Easy

Mettler Toledo

Pipettenspitzen Standard Universal

Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe

1-200 µL & 100 – 1000 µL

Plasmaanlage Femto

Diener Eletronic, Plasma Surface Technology,  
Ebhausen

PMMA-Halbmikroküvetten

Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe

PS-Petrischalen Ø 35 mm Höhe 10 mm

Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe

PS-Petrischalen Ø 90 mm Höhe 14 mm

Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe

PS-Petrischalen Ø 145 mm Höhe 20 mm

Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe

Quarzglasrohr Ilmasil PN

qsil, Ilmenau

DA 85±1, W 3 ±0,5, L 1200 ± 3 mm

Quarzglasrohr Ilmasil PN (LD)

qsil, Ilmenau

DA 71±1, W 3 ±0,5, L 600 ± 3 mm

Quarzküvetten, Typ 9/Q/10

Starna GmbH, Pfungstadt

Raman-Mikroskop LabRamHR8000	Horiba Jobin Yvon GmbH, Bensheim
Rasterelektronenmikroskop XL 30 FEG	Philips
Rasterkraftmikroskop	DiCP-II, Veeco Instruments (jetzt Bruker)
Rohrofen VK00451	Horst GmbH, Lorsch
Siliziumspitzen für die Rasterkraftmikroskopie ( $< 10$ nm) mit rückseitiger Aluminium- Beschichtung	Budgetsensors, Bulgarien
Silizium-Wafer	Silicon Materials, Kaufering
Durchmesser 100 mm, P/Bor $<100>$	
Dicke $525 \pm 25$ $\mu\text{m}$ , 1-20 $\Omega/\text{cm}$	
Silizium-Wafer	Silicon Materials, Kaufering
Durchmesser 100 mm, P/Bor $<100>$	
Dicke $525 \pm 25$ $\mu\text{m}$ , 5-10 $\Omega/\text{cm}$	
Versehen mit 400 nm $\text{SiO}_2$	
Silizium-Wafer	Silicon Materials, Kaufering
Durchmesser 100 mm, P/Bor $<100>$	
Dicke $525 \pm 25$ $\mu\text{m}$ , 1-30 $\Omega/\text{cm}$	
Versehen mit 600 nm $\text{SiO}_2$	
Silizium-Wafer	Silicon Materials, Kaufering
Durchmesser 25.4 mm, N/Sb $<100>$	
Dicke $275 \pm 25$ $\mu\text{m}$ , 0,01-0,02 $\Omega/\text{cm}$	
Sputtercoater 208HR	Cressington
Sputtertarget Eisen 99,999 %	ChemPur
Thermomikrowaage 209N1	Netzsch, Selb
Temperaturregler HT MC1	Horst GmbH, Lorsch
Transmissionselektronenmikroskop	Philips
CM20, $\text{LaB}_6$ -Kathode, TU-Darmstadt	
Transmissionselektronenmikroskop	FEI
Tecnai F20 ST, FEG, Ernst-Juska-Zentrum, Jülich	
UV-VIS-Spektrometer Lambda 900	Perkin Elmer
UV-VIS-Spektrometer Evolution 600	Thermo Scientific
Wolfram-Boot 32 x 7 x 0,1 mm	Umicore, Liechtenstein, Balzers
Wolfram-Wendel 3 x $\varnothing$ 0,5 mm	Umicore, Liechtenstein, Balzers
Zentrifuge himac CT6E	VWR
Zentrifugenröhrchen Eco	Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe
15 mL (konisch) & 50 mL (Stehrand)	
Zentrifugenröhrchen 50 mL (konisch)	VWR

---

## 5 Experimenteller Teil

---

### 5.1 Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

Alle kohlenstoffnanoröhrenhaltigen Proben wurden mittels wasserunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung hergestellt. Wenn in den Experimenten nicht anders vermerkt, wurden Si-Wafer mit der Kristallorientierung <100>, sowie einer Bor-Dotierung (p-Typ) verwendet. Die Substrate enthielten zusätzlich eine 600 nm dicke SiO<sub>2</sub>-Beschichtung auf der Oberfläche. Die Substrate wurden mit 11,6 nm Al und 1,4 nm Fe beschichtet. Im Fall von Al wurde das Metall über thermisches Verfahren im Vakuum ( $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  mbar), bei Eisen durch Sputtertechnik bei vermindertem Druck im Argonstrom aufgebracht. Nach Positionierung des Substrats im Heizofen (s. Anhang) wurde das Temperaturprogramm gestartet. In einer Gasmischung aus 800 sccm Wasserstoff und 1200 sccm Argon wurde das Substrat auf 850 °C erhitzt. Anschließend wurde die Synthese durch die Zugabe von Ethylen als Kohlenstoffquelle gestartet. Dem Synthesestrom, bestehend aus 200 sccm Ethylen, 800 sccm Wasserstoff und 1200 sccm Argon, wurden geringe Mengen an Wasser zugeführt. Ein Gehalt von 420 ppm wurde mit Hilfe eines weiteren Argonstroms, der durch ein Wasserreservoir geleitet wurde, während der Synthese aufrechterhalten. Der Wassergehalt wurde mittels Hygrometer überwacht. Nach der Synthese wurde unter 1200 sccm Argon abgekühlt und die Probe unterhalb von 500 °C dem Reaktor entnommen. Die Syntheszeiten betrugen 5 min – 20 min. Um die Nanoröhren besser von der Substratoberfläche entfernen zu können, konnte der Abkühlschritt unter 800 sccm Wasserstoff und 1200 sccm Argon erfolgen.

### 5.2 Synthese von Kohlenstoffnanoröhren in strukturierten Anordnungen

Im Fall der Schattenmaskentechnik wurde vor dem Auftragen der Metallschichten eine Maske auf dem Substrat befestigt. Danach wurden wie gewohnt die Metalle für den Katalysator mittels Metallverdampfung aufgebracht und die Maske anschließend entfernt. Es wird nur an den Stellen Katalysator abgeschieden, an denen die Maske durchlässig ist. Nach Entfernung der Maske, die aus Nylon, Stahl oder Aluminiumfolie bestand wurde die Synthese durchgeführt. Um besser definierte Strukturen zu erhalten, wurde der Synthesestrom in seiner Strömungsgeschwindigkeit heruntergeregelt. Die jeweiligen Parameter sind den Experimenten zu entnehmen.

Die Proben für die Erzeugung der Strukturen durch das *Lift off*-Verfahren wurden zur Verfügung gestellt (Christoph Nick, FH Aschaffenburg). In diesem Fall trugen die Substrate eine etwa 1 µm dicke Strukturierung aus Photolack. Nach der Beschichtung mit den Metallen Aluminium und Eisen, was in beiden Fällen durch thermische Verdampfung geschah, wurden die Proben im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt und anschließend den weiteren Syntheseschritten unterzogen.

### 5.3 Reinigung der Substrate in 37-prozentiger Salzsäure

Für die Regenerationsexperimente wurden die bereits verwendeten Wafer zweimal in 37-prozentiger Salzsäure gekocht, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und anschließend noch zweimal in demineralisiertem Wasser gekocht. Die Wafer wurden luftgetrocknet und mit Isopropanol gereinigt.

---

## 5.4 Behandlung von Kohlenstoffnanoröhren im Sauerstoffplasma

Die Substrate mit strukturiert angeordneten Kohlenstoffnanoröhren wurden mit Hilfe einer Plasmaanlage der Firma Femto (Diener Eletronic, Plasma Surface Technology, Ebhausen) im Sauerstoffplasma bei 25 °C behandelt. Die Parameter wie Zeit, Leistung und Sauerstoffgehalt sind den jeweiligen Experimenten zu entnehmen.

## 5.5 Adsorptionsbestimmungen von PBSE an Kohlenstoffnanoröhren

Für die Adsorptionsexperimente wurden Substrate der Größe 2 cm x 2 cm und einer dichtbewachsenen Fläche von Kohlenstoffnanoröhren verwendet. Zunächst wurde die Probe dreimal in 10 mL DMF für je eine Stunde inkubiert. Danach wurden 500  $\mu$ L PBSE (100 mM) in 9,5 mL DMF für 18 h inkubiert.

Direkt nach der Zugabe der Farbstofflösung wurde 1 mL der Lösung entnommen, um einen Anfangswert (Lösung<sub>vor</sub>) als Nullwert zu haben. Nach der Inkubation der Probe (Lösung<sub>nach</sub>) wurde dreimal mit 10 mL DMF gewaschen, um alle ungebundene Reste wieder zu entfernen. Die Inkubationsschritte erfolgten alle unter leichtem Schütteln. Aus allen Lösungen wurde die Absorption bei 376 nm bestimmt und über das Gesamtvolumen der Fraktion die Stoffmenge errechnet. Durch Vergleich der Werte Lösung<sub>vor</sub> mit der Summe der Stoffmengen aus der Lösung<sub>nach</sub> und den Waschschritten konnte prozentual die Adsorption von PBSE an die Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhren ermittelt werden. Mit der Erstellung einer Kalibriergeraden wurde sichergestellt, dass sich der Konzentrationsverlauf in dem Arbeitsbereich linear verhält.

## 5.6 N-terminale Anknüpfung von 6-Aminofluorescein an Kohlenstoffnanoröhren

Die benötigte Adsorption des Linkers PBSE erfolgt wie in 5.4 beschrieben. Danach wurde 1 mL von 6-Aminofluorescein (20 mM) in 9,5 mL DMF mit dem vorbehandelten Substrat für 18 h inkubiert. Durch drei nachfolgende Waschschriffe mit 10 mL DMF wurden ungebundene Mengen an 6-Aminofluorescein entfernt. Alle Inkubationsschritte erfolgten unter leichtem Schütteln. Aus allen Lösungen wurde die Absorption bei 524 nm bestimmt und über das Gesamtvolumen der Fraktion die Stoffmenge errechnet. Durch Vergleich der Werte Lösung<sub>vor</sub> mit der Summe der Stoffmengen aus der Lösung<sub>nach</sub> und den Waschschritten konnte prozentual die kovalente Verknüpfung zwischen der aktivierten Säuregruppe von PBSE und der primären Aminogruppe von 6-Aminofluorescein und damit auch die Anbindung an die Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhren ermittelt werden. Mit der Erstellung einer Kalibriergeraden wurde sichergestellt, dass sich der Konzentrationsverlauf in dem Arbeitsbereich linear verhält.

## 5.7 Anbindung von $\beta$ -Galaktosidase an Kohlenstoffnanoröhren

Nach der Adsorption von PBSE an die Kohlenstoffnanoröhren, wie in 5.4 beschrieben, wurde das Substrat dreimal mit Enzymtestpuffer pH 7,5 für je 1 h unter Schütteln inkubiert. Anschließend erfolgte eine Inkubation mit 500  $\mu$ L der Enzymlösung in 20 mL Enzymtestpuffer pH 7,5 für weitere 18 h. Die Enzymlösung aus der Kapselvariante wurde angesetzt, in dem der Inhalt einer Kapsel in 18 mL Enzymtestpuffer pH 7,5 gelöst und die Rückstände abzentrifugiert wurden (30 min, 4000 rpm). Nach Herstellerangaben müsste damit eine Endkonzentration von 1 mg/mL vorliegen. Mit der kommerziellen Variante von  $\beta$ -Galaktosidase wurde eine Stammlösung von 1 mg/mL verwendet.

---

Danach wurde dreimal mit 10 mL Puffer gewaschen und die Probe bis zur Verwendung bei 4 °C gelagert.

## **5.8 Umsatzbestimmungen der an Kohlenstoffnanoröhren immobilisierten $\beta$ -Galaktosidase durch ONPG**

Die Umsatzbestimmungen von ONPG wurden bei RT in 13,6 mL Enzymtestpuffer pH 7,5 durchgeführt. Die kinetischen Messungen wurden durch die Zugabe von 400  $\mu$ L ONPG (10 mM) gestartet. In gewissen Zeitabständen (s. jeweiliges Experiment) wurden Proben entnommen und photometrisch bei 405 nm bestimmt. Aus den Umsatzkurven konnten die Anfangssteigungen der Substratspaltung ermittelt werden. Für die Untersuchungen der optimalen Substratkonzentration wurden die Stammlösungen an ONPG in verschiedener Konzentration eingesetzt. Die jeweiligen Werte sind den jeweiligen Experimenten tabellarisch zugeordnet.

## **5.9 Anbindung von Fructose-6-phosphat-Aldolase an Kohlenstoffnanoröhren**

Die Anbindung erfolgte nach Vorschrift der Ankopplung von  $\beta$ -Galaktosidase. Die Inkubation der Nanoröhren mit der FSA erfolgte in 20 mL Enzymtestpuffer pH 7,5 mit einer Endkonzentration von 0,5 mg/mL.

## **5.10 Umsatzbestimmungen der an Kohlenstoffnanoröhren immobilisierten Fructose-6-phosphat-Aldolase durch NADH**

Die Umsatzbestimmungen von NADH wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. In 20 mL Enzymtestpuffer pH 7,5 wurden 20 mg Fructose-6-phosphat und 20  $\mu$ L NADH (0,1 mg/ mL) gelöst und auf das FSA-CNT-Komposit gegeben. Es wurde eine Probe entnommen, die als  $t = 0$  min gesetzt wurde. Durch Zugabe von 10  $\mu$ L GDH/TPI (250 KU) wurde die Reaktion gestartet und in gewissen Zeitabständen (s. jeweiliges Experiment) wurden Proben entnommen und photometrisch bei 340 nm bestimmt. Für die Bestimmungen der Eigenadsorptionen von NADH an die Kohlenstoffnanoröhren enthielt der Enzymtestpuffer nur die Komponente NADH in oben eingesetzter Menge.

## **5.11 Charakterisierungsmethoden**

### **5.11.1 Rasterelektronenmikroskopie**

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Elektronenmikroskop der Firma Philips (*Modell XL30*, FEG) durchgeführt. Die Proben wurden bei einer Anregungsspannung von 15 bis 20 kV untersucht.

### **5.11.2 Ramanspektroskopie**

Für die Untersuchungen wurde ein Ramanmikroskop der Firma Horiba (*Modell LabRAM HR800*) verwendet. Die Proben wurden mit Hilfe eines 10-fachen Objektivs und bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm (Leistung ca. 0,5 mW) untersucht. Für eine höhere Aussagekraft



---

der Ergebnisse wurden pro Probe zwei bis drei Messpunkte gewählt und die ermittelten Werte anschließend gemittelt.

### 5.11.3 Infrarotspektroskopie

Für die Untersuchungen wurde ein Infrarotspektrometer der Firma Thermo Scientific (Modell *Nicolet6700 FT-IR*) verwendet. Die Proben wurden mit Hilfe einer Diamant-ATR-Einheit (*Smart Performer Nexus*) in einem Bereich von 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> untersucht.

### 5.11.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Untersuchungen wurden die Instrumente der Firma Philips (*CM20*, LaB<sub>6</sub>-Kathode) in Darmstadt bzw. der Firma FEI (*Technai F20 ST*, FEG) im Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich verwendet. In beiden Fällen wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV gearbeitet.

### 5.11.5 Thermogravimeterische Analyse (TG)

Die TG-Messungen wurden unter Verwendung des Gerätes *TG209N1* der Firma Netzsch unter Sauerstoff-Atmosphäre durchgeführt. Der Messbereich lag zwischen 25 °C und 960 °C. Die Heizrate wurde auf 25 K/min gesetzt.

### 5.11.6 Oberflächenbestimmung mittels Gasadsorption nach dem BET-Verfahren

Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde ein NovaWin2 System der Firma *Quantachrome* verwendet. Die Proben wurden zunächst unter Vakuum bei 200 °C ausgeheizt. Die Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens der Probe wurden durch Zugabe von Stickstoff durchgeführt.

### 5.11.7 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Topographien wurden mit dem Gerät *DiCPII* (Firma Veeco Instruments) im Kontakt-Modus aufgezeichnet. Der Scanbereich lag bei  $\leq 25 \mu\text{m}^2$  und bei einer Scangeschwindigkeit um 1 Hz. Es wurden Aluminium-rückseitigbeschichtete *Cantilever* mit einer Siliziumspitze im geringsten Durchmesser von < 10 nm der Firma *budgetsensors* verwendet.

### 5.11.8 UV/VIS-Spektroskopie

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem *Perkin Elmer Lambda 900* Spektrometer bzw. einem *Thermo Scientific Evolution 600* durchgeführt. Untersuchungen unterhalb 300 nm sowie in organisch, nicht wässrigen Medien wurden in Quarzküvetten (*Typ 9/Q/10*, Starna GmbH) durchgeführt. Ansonsten wurden Einmal-PMMA-Küvetten (Carl Roth GmbH) verwendet. Die Messbereiche bzw. die genauen Wellenlängenangaben sind den jeweiligen Experimenten zu entnehmen.

## 5.12 Organische Synthesen

### 5.12.1 Synthese von Pyrenbuttersäuresuccinimidylester (PBSE)

Nach <sup>[167]</sup> wird eine Lösung aus Dicyclohexylcarbodiimid (0,43 g, 2 mmol) in 10 mL wasserfreiem THF bei 0 °C zu einer Lösung aus Pyrenbutylsäure (0,6 g, 2 mmol) und N-Hydroxysuccinimid (0,24 g, 2 mmol) hinzugegeben. Anschließend wird die Lösung bei RT über Nacht gerührt, die Mischung filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das dabei entstehende gelbe Rohprodukt wird in heißem Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute lag bei 70 %.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 2,12 (m, 2H, PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,50 (t, 2H, PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 2,87 (s, 4H, COCH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>CO), 3,42 (t, 2H, PyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 7,95–8,3 (m, 9H, PyH).

IR (Diamant-ATR, cm<sup>-1</sup>) 3037 (w), 2932 (w), 1816 (m), 1785 (m), 1726 (s), 1602 (w), 1373 (m), 1211 (s), 1065 (s), 865 (s), 839 (s), 653 (m).

---

## Anhang

---

### Physikalische Größen

Dichte  $\rho$  (Argon): 1,6125 kg/m<sup>3</sup> (25 °C)

Dichte  $\rho$  (Wasserstoff): 0,08127 kg/m<sup>3</sup> (25 °C)

Dichte  $\rho$  (Ethylen): 1,1381 kg/m<sup>3</sup> (25 °C)

dynamische Viskosität  $\eta$  (Argon):  $2,26 \cdot 10^{-5}$  kg/ms (25 °C)

dynamische Viskosität  $\eta$  (Wasserstoff):  $8,92 \cdot 10^{-6}$  kg/ms (25 °C)

dynamische Viskosität  $\eta$  (Ethylen):  $1,03 \cdot 10^{-5}$  kg/ms (25 °C)

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abb.	Abbildung
AFM	engl. <i>atomic force microscope</i>
$\beta$	Feldüberhöhungsfaktor
BET	Brunauer-Emmet-Teller
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CNT	engl. <i>carbon nanotube/s</i>
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapor deposition</i> )
d	Durchmesser
DNA	engl. <i>deoxyribonucleic acid</i>
DWNT	engl. <i>double walled carbon nanotube/s</i>
E	elektrische Feldstärke [ $\text{V}/\mu\text{m}$ ]
$E_{\text{ON}}$	Einsatzfeldstärke
evtl.	eventuell
FE	Feldemission
FERM	Feldemissionsrastermikroskop
FN	Fowler-Nordheim
FSA	Fructose-6-phosphataldolase
g	Gramm
h	Stunde(n)
I	Stromstärke
IMLS	Integrale Messapparatur mit Leuchtschirm
IR	Infrarot
ITO	engl. <i>Indium Tin Oxide</i>
L	Liter
m	Meter
M	molar [ $\text{g}/\text{mol}$ ]
$\mu\text{L}$	Mikroliter
mm	Millimeter
min	Minute
mL	Milliliter
MWNT	engl. <i>multi walled carbon nanotube/s</i>
ONPG	ortho-Nitrophenyl- $\beta$ -D-galactopyranosid
PBSE	Pyrenbuttersäuresuccinimidylester
ppm	engl. <i>parts per million</i>
RBM	engl. <i>radial breathing mode</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
rpm	engl. <i>rotations per minute</i>
s.	siehe
S	effektiv emittierende Fläche [ $\text{cm}^2$ ]
SDS	engl. <i>sodium dodecyl sulfate</i>

---

SWNT	engl. <i>single walled carbon nanotube/s</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrische Analyse
U	Spannung
kU	engl. Kilo <i>units</i>
UV	Ultraviolett
VIS	engl. <i>visible</i>
vdW	van der Waals
w	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
z.B.	zum Beispiel

## Aufbau der chemischen Gasphasenabscheidungsanlage

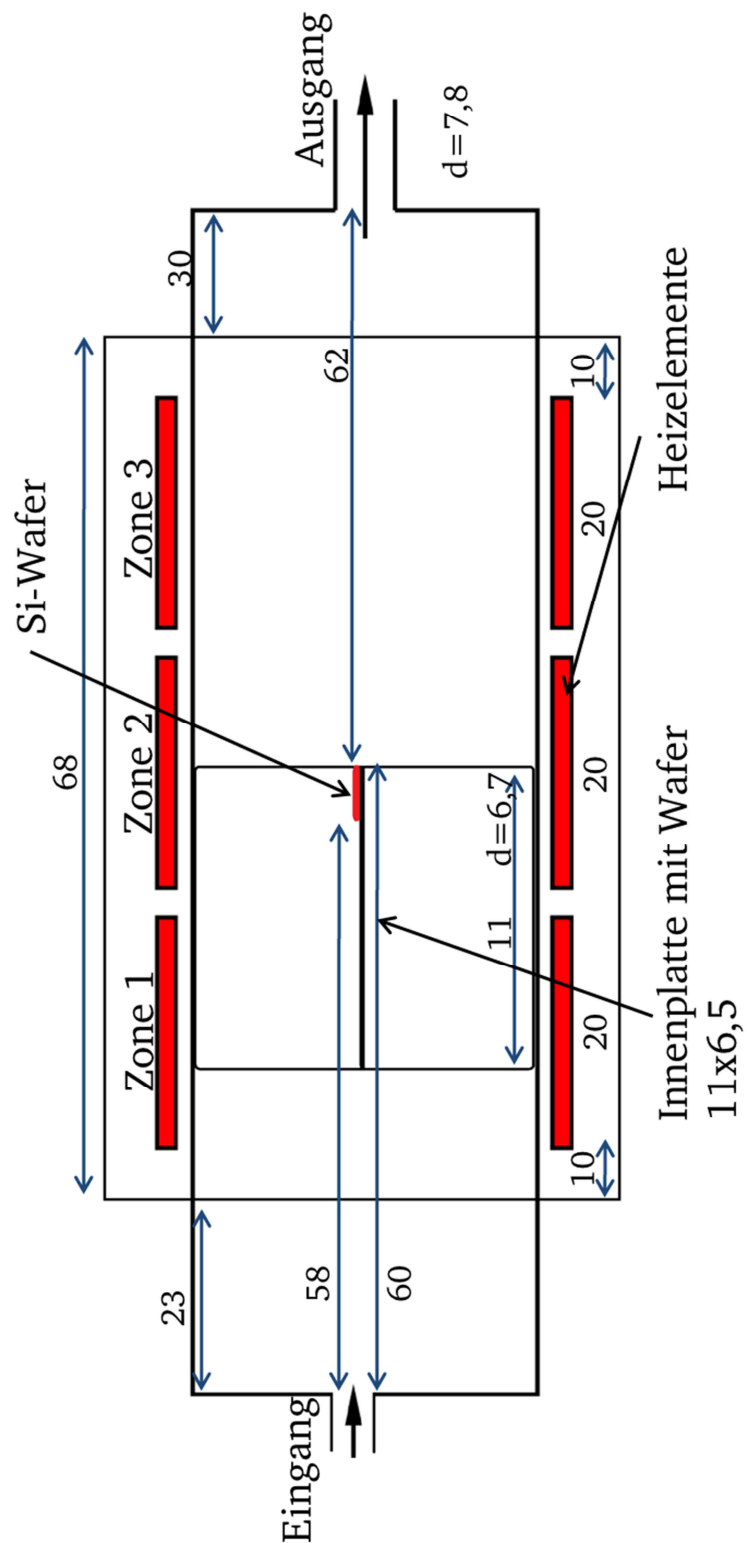


Abb. 101: Schematischer Aufbau der CVD-Anlage zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren. Der Reaktor ist in drei Heizzonen (rot) unterteilt. Die Angaben sind alle in cm notiert <sup>[168]</sup>.

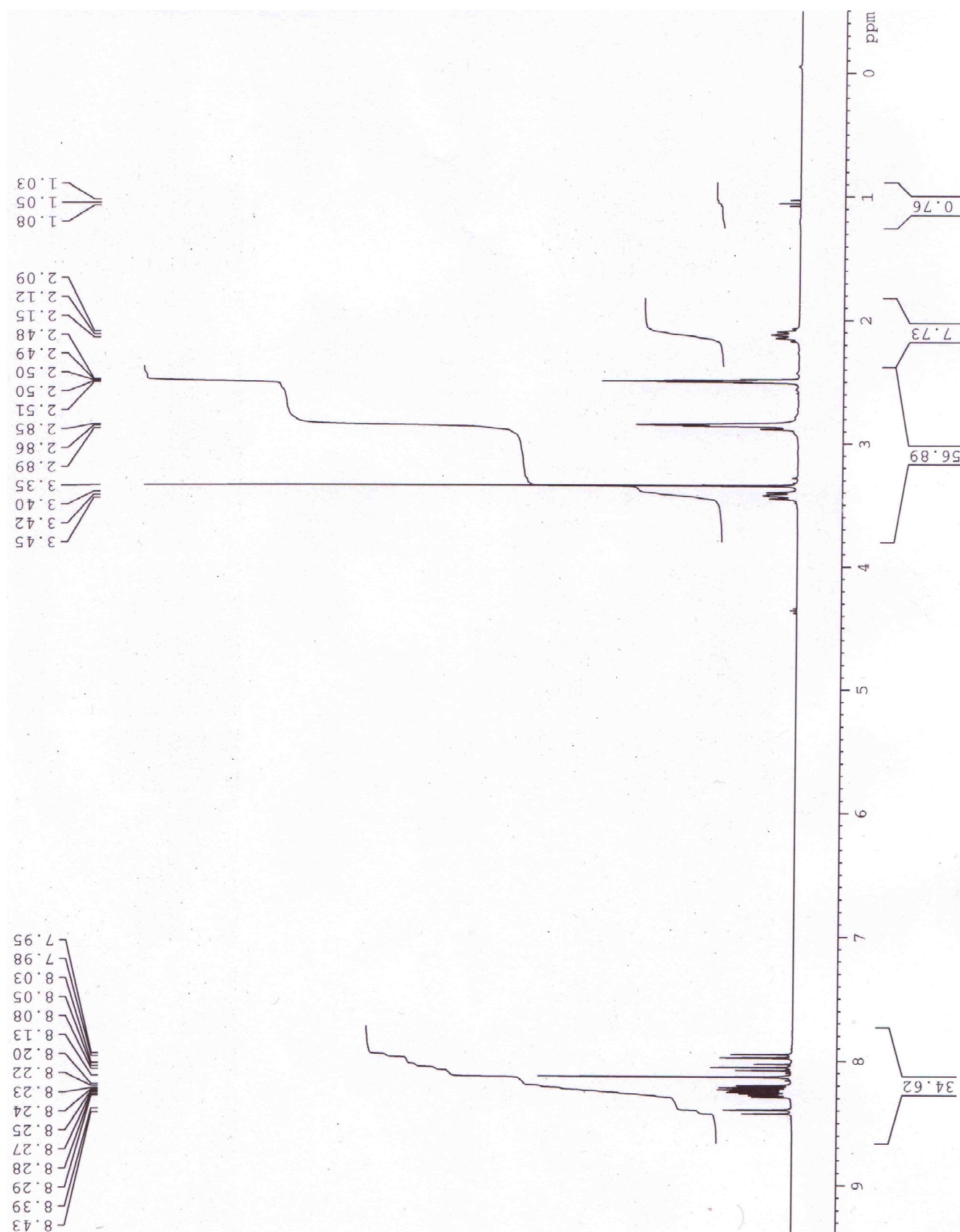


## Regenerationsversuche für die Wiederverwendung von Wachstumssubstraten (Beschichtungskombinationen)

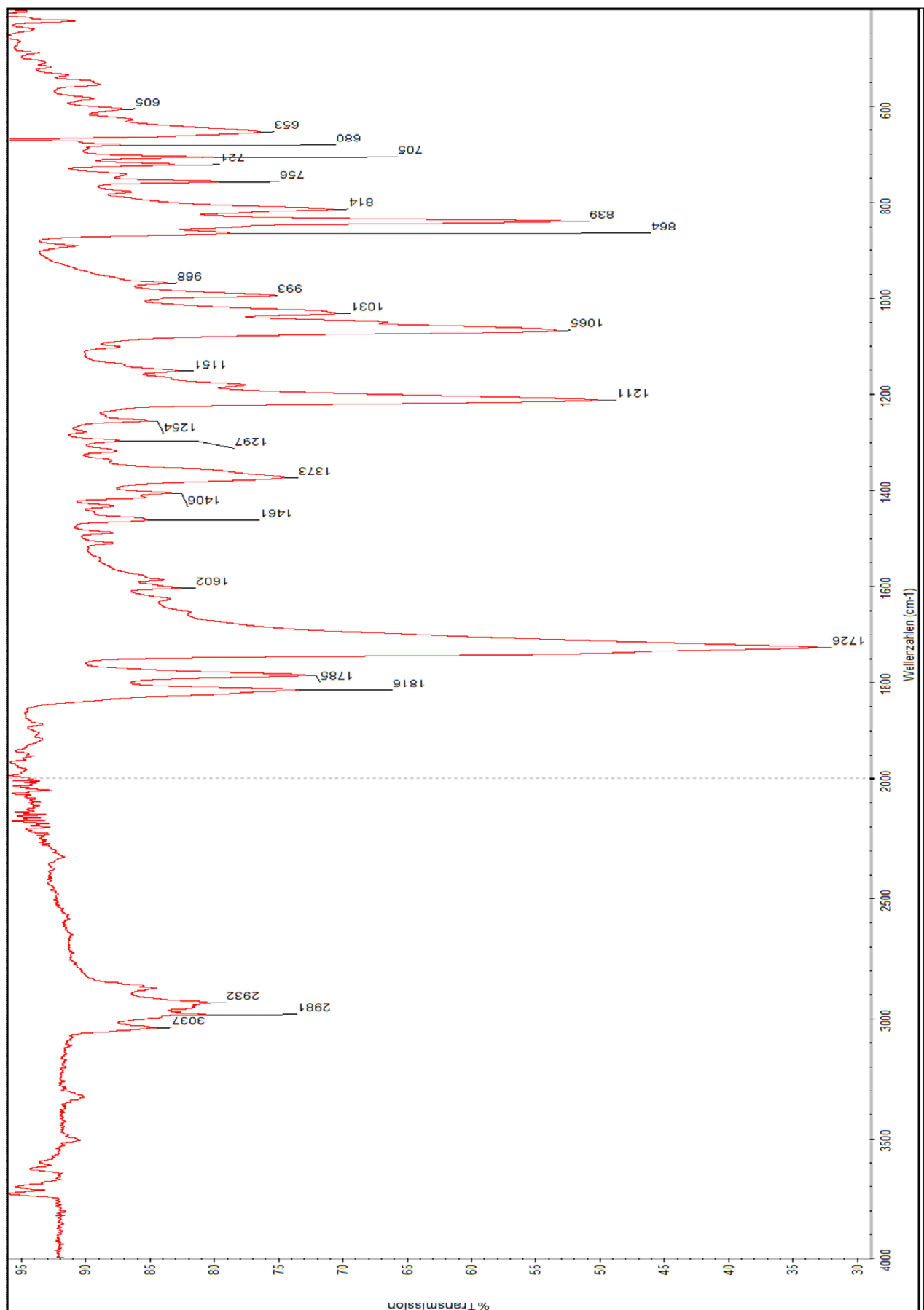
Tabelle 8: Auflistung der Probentypen zur Untersuchung der Wiederverwendbarkeit von Substraten. Als Substrate werden Silizium mit einer 600 nm dicken Beschichtung aus Siliziumdioxid und Quarzglas verwendet. Das Metall Aluminium wird thermisch, das Metall Eisen wahlweise thermisch oder durch Sputtern aufgetragen. Die ermittelten  $I_D/I_G$ -Werte aus der Ramanspektroskopie bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm sind den jeweiligen Experimenten zugeordnet.

Probentyp	verwendetes Substrat		Substratart		Aluminium thermisch	Eisen		Raman $I_D/I_G$
	neuwertig	wiederverwendet	Silizium/Siliziumdioxid	Quarzglas		thermisch	gesputtert	
I	x		x		x		x	0,67
II		x	x		x		x	0,71
III	x		x		x	x		0,68
IV		x	x		x	x		0,71
V	x			x	x		x	0,75
VI		x		x	x		x	0,75
VII	x			x	x	x		0,67
VIII		x		x	x	x		0,72

# <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Pyrenbuttersäuresuccinimidylester



## IR-Spektrum von Pyrenbuttersäuresuccinimidylester



## Absorptionsspektren der Farbstoffe PBSE und 6-Aminofluorescein

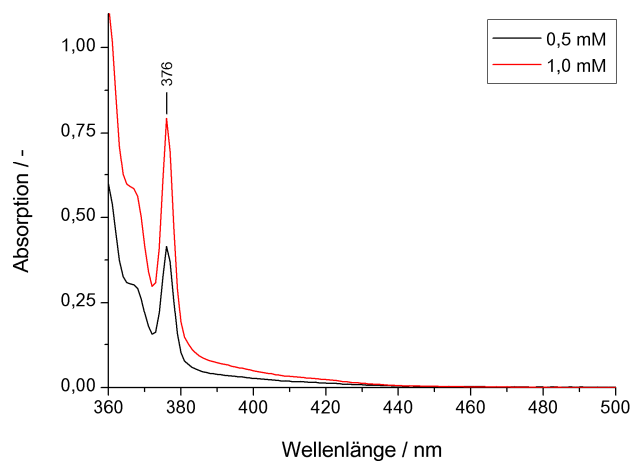


Abb. 102: Absorptionsspektrum von Pyrenbuttersäuresuccinimidylester (PBSE) in DMF bei einer Konzentration von 0,5 mM und 1,0 mM. Das Absorptionsmaximum bei 376 nm wird für die Konzentrationsbestimmungen mittels Photometrie verwendet.

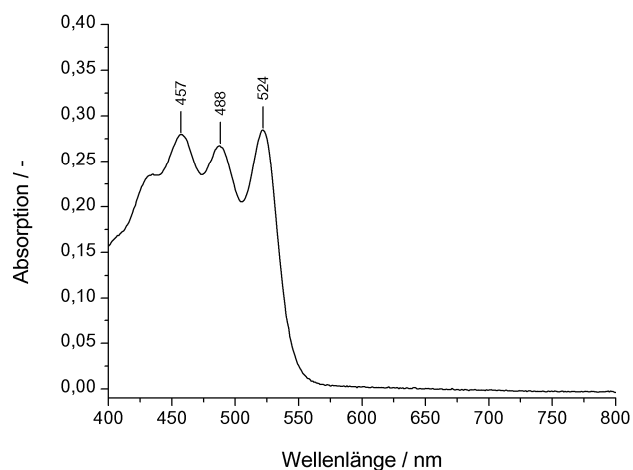


Abb. 103: Absorptionsspektrum von 6-Aminofluorescein in DMF bei einer Konzentration von 10 mM. Das Absorptionsmaximum bei 524 nm wird für die Konzentrationsbestimmungen mittels Photometrie verwendet.

## Kalibriergeraden der Farbstoffe PBSE und 6-Aminofluorescein

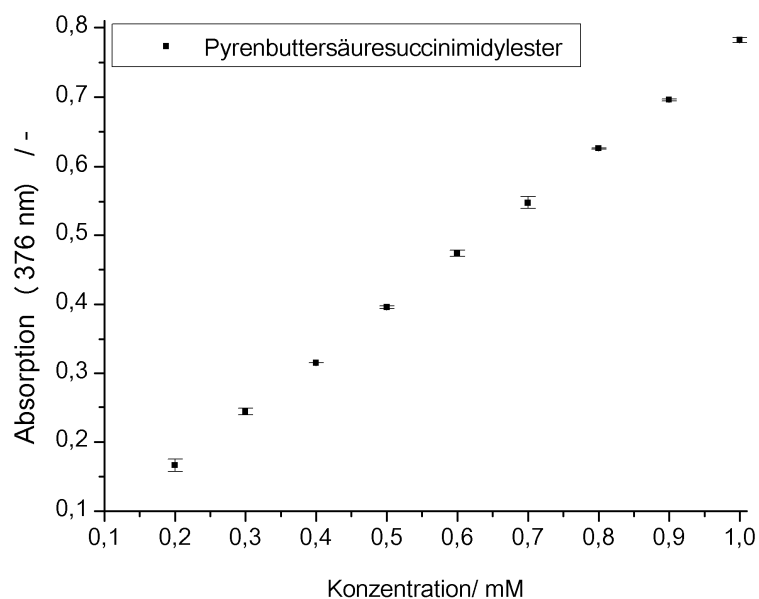


Abb. 104: Kalibriergerade von Pyrenbuttersäuresuccinimidylester im Bereich von 0,2 mM – 1,0 mM in DMF. Die photometrischen Messungen wurden bei 376 nm, dem Absorptionsmaximum, durchgeführt. Die Geradengleichung ( $y = 0,76644 x + 0,0119$  mit einem Regressionsgrad von 0,99985) zeigt den linearen Konzentrationsbereich an, in dem später die Adsorptionsexperimente an Kohlenstoffnanoröhren durchgeführt wurden.

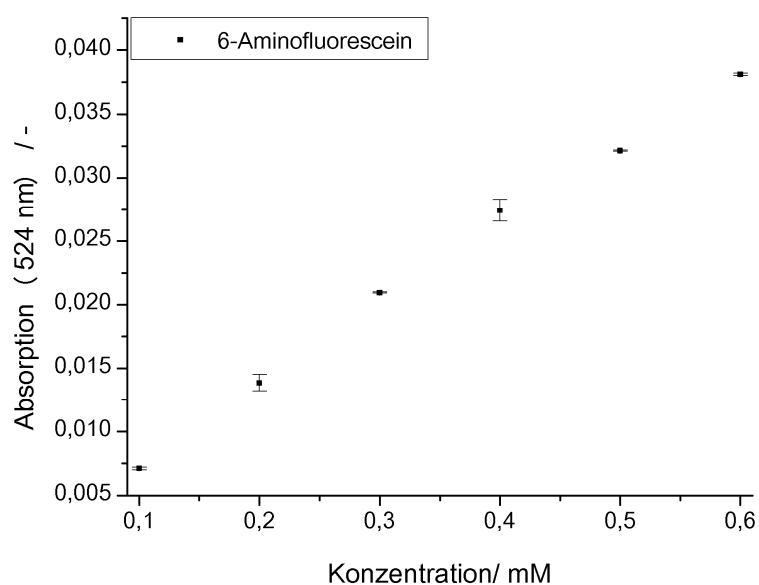


Abb. 105: Kalibriergerade von 6-Aminofluorescein im Bereich von 0,1 mM – 0,6 mM in DMF. Die photometrischen Messungen wurden bei 524 nm, dem Absorptionsmaximum, durchgeführt. Die Geradengleichung ( $y = 0,061x + 0,001$  mit einem Regressionsgrad von 0,99468) zeigt den linearen Konzentrationsbereich an, in dem später die Kopplungsexperimente mit PBSE durchgeführt wurden.

## Geradengleichungen zur pH-abhängigen Bestimmung der $v_{\max}$ -Werte der Kapselvariante von $\beta$ -Galaktosidase

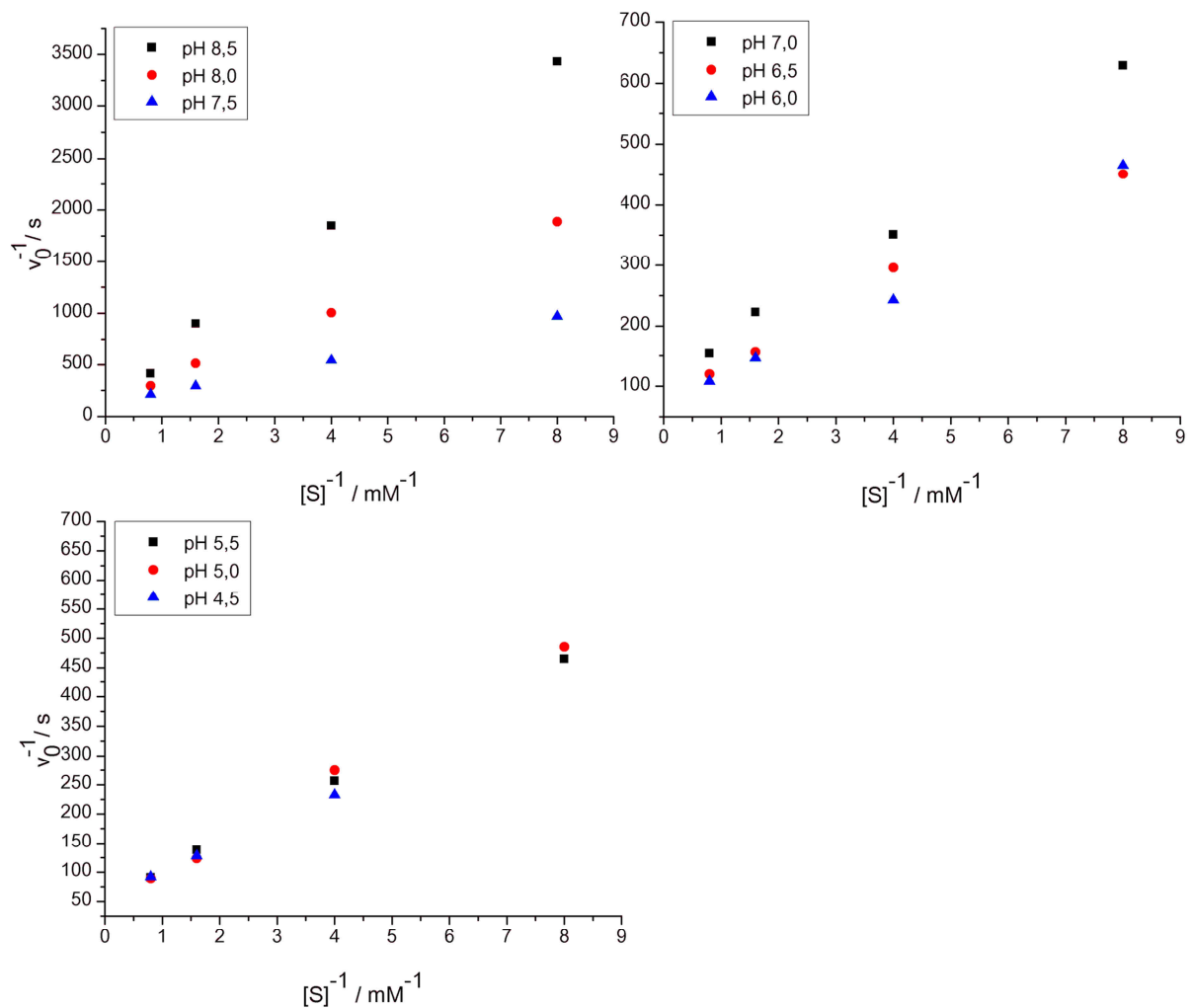


Abb. 106: Ermittlung der pH-Abhängigkeit von  $v_{\max}$  für das aus der Kapsel bezogene Enzym durch Auftragung vom Kehrwert der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  gegen den Kehrwert der eingesetzten Substratkonzentration  $[S]$ . Die Messungen wurden im pH-Bereich von 8,5 – 4,5 in 0,5er-Schritten durchgeführt. In Abb. 88 ist der Kurvenverlauf der pH-Abhängigkeit von  $v_{\max}$  graphisch dargestellt.



## Geradengleichungen zur pH-abhängigen Bestimmung der $v_{\max}$ -Werte der kommerziellen Variante von $\beta$ -Galaktosidase

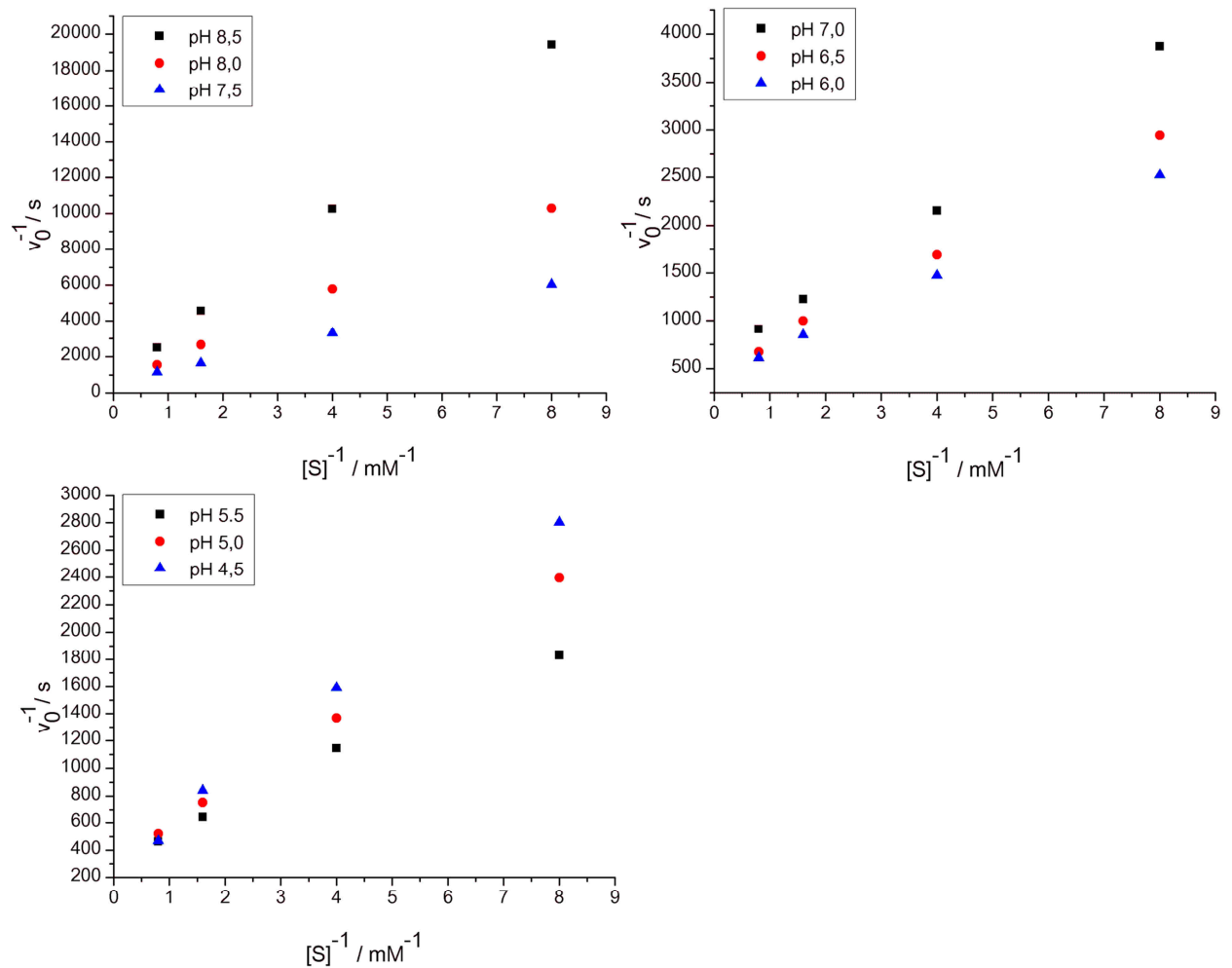


Abb. 107: Ermittlung der pH-Abhängigkeit von  $v_{\max}$  für das kommerziell bezogene Enzym durch Auftragung vom Kehrwert der Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  gegen den Kehrwert der eingesetzten Substratkonzentration  $[S]$ . Die Messungen wurden im pH-Bereich von 8,5 – 4,5 in 0,5er-Schritten durchgeführt. In Abb. 88 ist der Kurvenverlauf der pH-Abhängigkeit von  $v_{\max}$  graphisch dargestellt.

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, *Nature* **1991**, 354, 56-58.
- [2] H. Chen, A. Roy, J.-B. Baek, L. Zhu, J. Qu, L. Dai, *Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications*, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2010**, 70, 63-91.
- [3] E. Van Hooijdonk, C. Bittencourt, R. Snyders, J.-F. Colomer, *Functionalization of vertically aligned carbon nanotubes*, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2013**, 4, 129-152.
- [4] R. G. d. Villoria, S. L. Figueredo, A. J. Hart, I. S. A. Steiner, A. H. Slocum, B. L. Wardle, *High-yield growth of vertically aligned carbon nanotubes on a continuously moving substrate*, *Nanotechnology* **2009**, 20, 405611.
- [5] K. Hata, *Water-Assisted Highly Efficient synthesis of Impurity-free SWNTS*, *Science* **2004**, 306, 1362-1364.
- [6] R. Joshi, *Synthesis, alignment, growth mechanism and functional properties of carbon nanotubes and their hybrid materials with inorganic and biomaterials*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Prof. Dr. Jörg. J. Schneider **2010**.
- [7] M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes Properties and Applications*, Taylor & Francis Group, **2006**.
- [8] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*, *Nature* **1985**, 318, 162-163.
- [9] C. Hierold, *Carbon Nanotube Devices*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [10] B. Liu, J. Liu, X. Tu, J. Zhang, M. Zheng, C. Zhou, *Chirality-Dependent Vapor-Phase Epitaxial Growth and Termination of Single-Wall Carbon Nanotubes*, *Nano Letters* **2013**, 13, 4416-4421.
- [11] P. R. Bandaru, *Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2007**, 7, 1239-1267.
- [12] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes*, *Accounts of Chemical Research* **2002**, 35, 1105-1113.
- [13] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren: Nanozyylinder mit hohem Anwendungspotential*, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, 39, 16-25.
- [14] J. S. Na Zhang, Min Zhang, Jialin Yu, Qiang Li, *Study on the Opening and Modifying of MWNTs*, *Key Engineering Materials* **2008**, 368-372, 644-646.
- [15] L. T. Scott, *Methods for the Chemical Synthesis of Fullerenes*, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 4994-5007.
- [16] C. B. Journet, P., *Production of carbon nanotubes* *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 1-9.
- [17] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*, *Nature* **1992**, 358, 220-222.
- [18] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, S. Iijima, *Mechanism of the Effect of NiCo, Ni and Co Catalysts on the Yield of Single-Wall Carbon Nanotubes Formed by Pulsed Nd:YAG Laser Ablation*, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 6224-6229.
- [19] W. K. Maser, E. Muñoz, A. M. Benito, M. T. Martínez, G. F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret, J. L. Sauvajol, *Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method*, *Chemical Physics Letters* **1998**, 292, 587-593.
- [20] M. J. Bronikowski, *Longer Nanotubes at Lower Temperatures: The Influence of Effective Activation Energies on Carbon Nanotube Growth by Thermal Chemical Vapor Deposition†*, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 17705-17712.
- [21] L. Huang, B. White, M. Y. Sfeir, M. Huang, H. X. Huang, S. Wind, J. Hone, S. O'Brien, *Cobalt Ultrathin Film Catalyzed Ethanol Chemical Vapor Deposition of Single-Walled Carbon Nanotubes*, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 11103-11109.
- [22] A. Rinaldi, J.-P. Tessonnier, M. E. Schuster, R. Blume, F. Girgsdies, Q. Zhang, T. Jacob, S. B. Abd Hamid, D. S. Su, R. Schlögl, *Gelöster Kohlenstoff kontrolliert die erste Phase des Nanokohlenstoffwachstums*, *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 3371-3375.

- [23] Y.-Q. Xu, E. Flor, H. Schmidt, R. E. Smalley, R. H. Hauge, *Effects of atomic hydrogen and active carbon species in 1mm vertically aligned single-walled carbon nanotube growth*, *Applied Physics Letters* **2006**, 89, -.
- [24] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, F. Derbyshire, *Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition*, *Chemical Physics Letters* **1999**, 315, 25-30.
- [25] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, Y. H. Lee, W. B. Choi, N. S. Lee, G.-S. Park, J. M. Kim, *Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition*, *Chemical Physics Letters* **1999**, 312, 461-468.
- [26] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol*, *Chemical Physics Letters* **2002**, 360, 229-234.
- [27] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, *Chemical Physics Letters* **1999**, 313, 91-97.
- [28] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH*, *Applied Physics Letters* **1964**, 4, 89-90.
- [29] R. Brukh, S. Mitra, *Mechanism of carbon nanotube growth by CVD*, *Chemical Physics Letters* **2006**, 424, 126-132.
- [30] H. Kimura, J. Goto, S. Yasuda, S. Sakurai, M. Yumura, D. N. Futaba, K. Hata, *The Infinite Possible Growth Ambients that Support Single-Wall Carbon Nanotube Forest Growth*, *Sci. Rep.* **2013**, 3.
- [31] D. N. Futaba, J. Goto, S. Yasuda, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata, *General Rules Governing the Highly Efficient Growth of Carbon Nanotubes*, *Advanced Materials* **2009**, 21, 4811-4815.
- [32] J. L. Bahr, J. M. Tour, *Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds*, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3823-3824.
- [33] R. C. Cantelo, *The Thermal Decomposition of Methane*, *The Journal of Physical Chemistry* **1923**, 28, 1036-1048.
- [34] M. T. Marques, J. B. Correia, O. Conde, *Carbon solubility in nanostructured copper*, *Scripta Materialia* **2004**, 50, 963-967.
- [35] P. Benjamin, C. Weaver, *The Adhesion of Evaporated Metal Films on Glass*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1961**, 261, 516-531.
- [36] R. J. W. R.T. K. Baker, *J. Catalysis* **1975**, 37, 101.
- [37] R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, *Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene*, *Journal of Catalysis* **1973**, 30, 86-95.
- [38] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass*, *Science* **1998**, 282, 1105-1107.
- [39] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, *Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene*, *Journal of Catalysis* **1972**, 26, 51-62.
- [40] F. B. Vincenzo Vinciguerra, Giuseppe Panzera and Luigi Occhipinti, *Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes*, *Nanotechnology* **2003**, 14.
- [41] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, *Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth*, *Nature* **2004**, 427, 426-429.
- [42] H. Zhu, K. Suenaga, A. Hashimoto, K. Urita, K. Hata, S. Iijima, *Atomic-Resolution Imaging of the Nucleation Points of Single-Walled Carbon Nanotubes*, *Small* **2005**, 1, 1180-1183.
- [43] G. G. Tibbetts, *Why are carbon filaments tubular?*, *Journal of Crystal Growth* **1984**, 66, 632-638.
- [44] C. T. Wirth, C. Zhang, G. Zhong, S. Hofmann, J. Robertson, *Diffusion- and Reaction-Limited Growth of Carbon Nanotube Forests*, *ACS Nano* **2009**, 3, 3560-3566.

- [45] R. Joshi, J. Engstler, L. Houben, M. Bar Sadan, A. Weidenkaff, P. Mandaliev, A. Issanin, J. J. Schneider, *Catalyst Composition, Morphology and Reaction Pathway in the Growth of "Super-Long" Carbon Nanotubes*, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1069-1073.
- [46] Y. Yun, V. Shanov, Y. Tu, S. Subramaniam, M. J. Schulz, *Growth Mechanism of Long Aligned Multiwall Carbon Nanotube Arrays by Water-Assisted Chemical Vapor Deposition*, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 23920-23925.
- [47] Q. W. Li, X. F. Zhang, R. F. DePaula, L. X. Zheng, Y. H. Zhao, L. Stan, T. G. Holesinger, P. N. Arendt, D. E. Peterson, Y. T. Zhu, *Sustained Growth of Ultralong Carbon Nanotube Arrays for Fiber Spinning*, *Advanced Materials* **2006**, 18, 3160-3163.
- [48] D. Bom, R. Andrews, D. Jacques, J. Anthony, B. Chen, M. S. Meier, J. P. Selegue, *Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry*, *Nano Letters* **2002**, 2, 615-619.
- [49] Y. Bai, Y. Yin, J. Yang, C. Qing, W. Zhang, *Raman study of pure, C-coated and Co-doped LiFePO<sub>4</sub>: thermal effect and phase stability upon laser heating*, *Journal of Raman Spectroscopy* **2011**, 42, 831-838.
- [50] J. J. M. Zdrojek, M. Wasik, *Laser heating control with polarized light in isolated multi-walled carbon nanotubes*, *Zdrojek, 2012, Phys. Rev. Let.* **2012**, 108, 225501.
- [51] T. Belin, F. Epron, *Characterization methods of carbon nanotubes: a review*, *Materials Science and Engineering: B* **2005**, 119, 105-118.
- [52] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes*, *Science* **1997**, 275, 187-191.
- [53] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito, *Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy*, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **2010**, 1, 89-108.
- [54] YAMADA, *Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts*, *Nature Nanotechnology* **2006**, 1, 131-136.
- [55] L. Ci, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Vertically Aligned Large-Diameter Double-Walled Carbon Nanotube Arrays Having Ultralow Density*, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 9077-9080.
- [56] W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu, S. Xie, *Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor*, *Applied Physics Letters* **1997**, 70, 2684-2686.
- [57] S. D. M. Brown, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Observations of the *D*-band feature in the Raman spectra of carbon nanotubes*, *Physical Review B* **2001**, 64, 073403.
- [58] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, *Physical Review B* **2000**, 61, 14095-14107.
- [59] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell, *Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality*, *Carbon* **2004**, 42, 1783-1791.
- [60] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, *Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra*, *Chemistry of Materials* **1990**, 2, 557-563.
- [61] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, R. Saito, *Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes*, *Carbon* **2002**, 40, 2043-2061.
- [62] M. Milnera, J. Kürti, M. Hulman, H. Kuzmany, *Periodic Resonance Excitation and Intertube Interaction from Quasicontinuous Distributed Helicities in Single-Wall Carbon Nanotubes*, *Physical Review Letters* **2000**, 84, 1324-1327.
- [63] S. Bandow, G. Chen, G. U. Sumanasekera, R. Gupta, M. Yudasaka, S. Iijima, P. C. Eklund, *Diameter-selective resonant Raman scattering in double-wall carbon nanotubes*, *Physical Review B* **2002**, 66, 075416.
- [64] J. P. B. J. M. Benoit, O. Chauvet, C. Godon, and S. Lefrant, *Low-frequency Raman studies of multiwalled carbon nanotubes*, *Experiment and theory*, Benoit, 2002, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 073417.



- [65] [www.microchemicals.com/de/downloads/anwendungshinweise.html](http://www.microchemicals.com/de/downloads/anwendungshinweise.html), in *Lift-off Prozesse mit Fotolacken*, **2013-11-07**
- [66] R. Menzel, M. Q. Tran, A. Menner, C. W. M. Kay, A. Bismarck, M. S. P. Shaffer, *A versatile, solvent-free methodology for the functionalisation of carbon nanotubes*, *Chemical Science* **2010**, *1*, 603-608.
- [67] H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, A. Adronov, *Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Well-Defined Polystyrene by "Click" Coupling*, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14518-14524.
- [68] M. P. Nikos Tagmatarchis, *Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions*, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 437-439.
- [69] A. V. Talyzin, S. Luzan, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, H. Jiang, E. I. Kauppinen, V. M. Mikoushkin, V. V. Shnitov, D. E. Marchenko, D. Noréus, *Hydrogenation, Purification, and Unzipping of Carbon Nanotubes by Reaction with Molecular Hydrogen: Road to Graphane Nanoribbons*, *ACS Nano* **2011**, *5*, 5132-5140.
- [70] L. Sheng, L. Shi, K. An, L. Yu, Y. Ando, X. Zhao, *Effective and efficient purification of single-wall carbon nanotubes based on hydrogen treatment*, *Chemical Physics Letters* **2011**, *502*, 101-106.
- [71] Burghard, *Funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren*, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 16-25.
- [72] C. Bittencourt, C. Navio, A. Nicolay, B. Ruelle, T. Godfroid, R. Snyders, J. F. Colomer, M. J. Lagos, X. Ke, G. Van Tendeloo, I. Suarez-Martinez, C. P. Ewels, *Atomic Oxygen Functionalization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes*, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 20412-20418.
- [73] J. M. Simmons, B. M. Nichols, S. E. Baker, M. S. Marcus, O. M. Castellini, C. S. Lee, R. J. Hamers, M. A. Eriksson, *Effect of Ozone Oxidation on Single-Walled Carbon Nanotubes*, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 7113-7118.
- [74] D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates, J. Liu, R. E. Smalley, *Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K*, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 2383-2384.
- [75] E. B. Barros, A. G. S. Filho, V. Lemos, J. M. Filho, S. B. Fagan, M. H. Herbst, J. M. Rosolen, C. A. Luengo, J. G. Huber, *Charge transfer effects in acid treated single-wall carbon nanotubes*, *Carbon* **2005**, *43*, 2495-2500.
- [76] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. McLean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi, *DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes*, *Nat Mater* **2003**, *2*, 338-342.
- [77] M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. Mclean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, D. J. Walls, *Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly*, *Science* **2003**, *302*, 1545-1548.
- [78] K. Bradley, M. Briman, A. Star, G. Grüner, *Charge Transfer from Adsorbed Proteins*, *Nano Letters* **2004**, *4*, 253-256.
- [79] M. Shim, N. W. Shi Kam, R. J. Chen, Y. Li, H. Dai, *Functionalization of Carbon Nanotubes for Biocompatibility and Biomolecular Recognition*, *Nano Letters* **2002**, *2*, 285-288.
- [80] H.-M. So, K. Won, Y. H. Kim, B.-K. Kim, B. H. Ryu, P. S. Na, H. Kim, J.-O. Lee, *Single-Walled Carbon Nanotube Biosensors Using Aptamers as Molecular Recognition Elements*, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 11906-11907.
- [81] R. J. Chen, S. Bangsaruntip, K. A. Drouvalakis, N. Wong Shi Kam, M. Shim, Y. Li, W. Kim, P. J. Utz, H. Dai, *Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2003**, *100*, 4984-4989.
- [82] P. Krauß, *Technische Universität Darmstadt, Betreuer Thorsten Heinlein, Anorg. Chemie Fortgeschritten Praktikum WS 2010-2011*.
- [83] A. Baliyan, Y. Nakajima, T. Fukuda, T. Uchida, T. Hanajiri, T. Maekawa, *Synthesis of an Ultradense Forest of Vertically Aligned Triple-Walled Carbon Nanotubes of Uniform Diameter and Length Using Hollow Catalytic Nanoparticles*, *Journal of the American Chemical Society* **2013**.

- [84] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Electron Emission in Intense Electric Fields*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1928**, 119, 173-181.
- [85] R. W. Wood, *A New Form of Cathode Discharge and the Production of X-Rays, together with Some Notes on Diffraction. Preliminary Communication*, *Physical Review (Series I)* **1897**, 5, 1-10.
- [86] W. Schottky, *Über kalte und warme Elektronenentladungen*, *Z. Physik* **1923**, 14, 63-106.
- [87] L. W. Nordheim, *The Effect of the Image Force on the Emission and Reflexion of Electrons by Metals*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1928**, 121, 626-639.
- [88] P. Serbun, *A systematic investigation of carbon, metallic and semiconductor nanostructures for field-emission cathode applications*, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Prof. Dr. Günter Müller **2014**.
- [89] W. P. Dyke, W. W. Dolan, in *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vol. Volume 8 (Ed.: L. Marton), Academic Press, **1956**, pp. 89-185.
- [90] B. Günther, *Feldinduzierte Elektronenemission für Anwendungen in der Vakuum-Mikroelektronik*, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Prof. Dr. Günter Müller **2002**.
- [91] X. Xu, G. R. Brandes, *A method for fabricating large-area, patterned, carbon nanotube field emitters*, *Applied Physics Letters* **1999**, 74, 2549-2551.
- [92] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J.-M. Bonard, K. Kern, *Scanning field emission from patterned carbon nanotube films*, *Applied Physics Letters* **2000**, 76, 2071-2073.
- [93] T. A. Delchar, G. Ehrlich, *Chemisorption on Single-Crystal Planes: Nitrogen on Tungsten*, *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 42, 2686-2702.
- [94] G. Ehrlich, T. W. Hickmott, F. G. Hudda, *On the Low-Temperature Chemisorption of N<sub>2</sub> and CO*, *The Journal of Chemical Physics* **1958**, 28, 506-507.
- [95] G. Ehrlich, F. G. Hudda, *Low-Temperature Chemisorption. III. Studies in the Field Emission Microscope*, *The Journal of Chemical Physics* **1961**, 35, 1421-1439.
- [96] C. Dong, M. C. Gupta, *Influences of the surface reactions on the field emission from multiwall carbon nanotubes*, *Applied Physics Letters* **2003**, 83, 159-161.
- [97] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, L. Lou, S. G. Kim, D. Tománek, *Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire*, *Science* **1995**, 269, 1550-1553.
- [98] M. E. Lin, R. P. Andres, R. Reifenberger, D. R. Huffman, *Electron emission from an individual, supported molecule*, *Physical Review B* **1993**, 47, 7546-7553.
- [99] O. Gröning, O. M. Küttel, C. Emmenegger, P. Gröning, L. Schlapbach, *Field emission properties of carbon nanotubes*, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2000**, 18, 665-678.
- [100] D. S. Chung, W. B. Choi, J. H. Kang, H. Y. Kim, I. T. Han, Y. S. Park, Y. H. Lee, N. S. Lee, J. E. Jung, J. M. Kim, *Field emission from 4.5 in. single-walled and multiwalled carbon nanotube films*, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2000**, 18, 1054-1058.
- [101] J. L. Kwo, M. Yokoyama, W. C. Wang, F. Y. Chuang, I. N. Lin, *Characteristics of flat panel display using carbon nanotubes as electron emitters*, *Diamond and Related Materials* **2000**, 9, 1270-1274.
- [102] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, *Field emission from carbon nanotubes for displays*, *Diamond and Related Materials* **2000**, 9, 1184-1189.
- [103] W. A. de Heer, A. Châtelain, D. Ugarte, *A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source*, *Science* **1995**, 270, 1179-1180.
- [104] A. Navitski, P. Serbun, G. Müller, R. K. Joshi, J. Engstler, J. J. Schneider, *Role of height and contact interface of CNT microstructures on Si for high current field emission cathodes*, *The European Physical Journal - Applied Physics* **2012**, 59, 11302.
- [105] R. K. Joshi, J. Engstler, A. Navitski, V. Sakharuk, G. Müller, J. J. Schneider, *Gas phase synthesis and field emission properties of 3D aligned double walled carbon nanotube/anatase hybrid architectures*, *Nanoscale* **2011**, 3, 3258-3264.



- [106] M. De Volder, S. H. Tawfick, S. J. Park, D. Copic, Z. Zhao, W. Lu, A. J. Hart, *Diverse 3D Microarchitectures Made by Capillary Forming of Carbon Nanotubes*, *Advanced Materials* **2010**, 22, 4384-4389.
- [107] P. Joseph, C. Cottin-Bizonne, J. M. Benoît, C. Ybert, C. Journet, P. Tabeling, L. Bocquet, *Slippage of Water Past Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests in Microchannels*, *Physical Review Letters* **2006**, 97, 156104.
- [108] Y. W. Zhu, F. C. Cheong, T. Yu, X. J. Xu, C. T. Lim, J. T. L. Thong, Z. X. Shen, C. K. Ong, Y. J. Liu, A. T. S. Wee, C. H. Sow, *Effects of CF<sub>4</sub> plasma on the field emission properties of aligned multi-wall carbon nanotube films*, *Carbon* **2005**, 43, 395-400.
- [109] K. Kim, J. Ryu, C. Lee, J. Jang, K. Park, *Enhanced and stable electron emission of carbon nanotube emitter arrays by post-growth hydrofluoric acid treatment*, *J Mater Sci: Mater Electron* **2009**, 20, 120-124.
- [110] A. Krüger, in *Neue Kohlenstoffmaterialien - Eine Einführung*, **2007**.
- [111] S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, M. M. Seikh, C. N. R. Rao, *New Method of Purification of Carbon Nanotubes Based on Hydrogen Treatment*, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 6935-6937.
- [112] *Tribology & Lubrication Technology*, *How a word was coined 40 years ago* **2006**, 62, 24.
- [113] Arzt, *From micro to nano contacts in biological attachment devices*, *PNAS* **2002**, 100, 10603-10606.
- [114] K. Autumn, in *Biological Adhesives* (Eds.: A. Smith, J. Callow), Springer Berlin Heidelberg, **2006**, pp. 225-256.
- [115] K. Autumn, S. T. Hsieh, D. M. Dudek, J. Chen, C. Chitaphan, R. J. Full, *Dynamics of geckos running vertically*, *Journal of Experimental Biology* **2006**, 209, 260-272.
- [116] H. Gao, X. Wang, H. Yao, S. Gorb, E. Arzt, *Mechanics of hierarchical adhesion structures of geckos*, *Mechanics of Materials* **2005**, 37, 275-285.
- [117] Persson, *The effect of surface roughness on the adhesion of elastic plates with application to biological systems*, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 11437-11444.
- [118] H. Onusseit, *Klebstoffe der Natur: Anwendung und Perspektiven für die Technik*, *Biologie in unserer Zeit* **2004**, 34, 307-314.
- [119] K. Autumn, M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W. R. Hansen, S. Sponberg, T. W. Kenny, R. Fearing, J. N. Israelachvili, R. J. Full, *Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, 99, 12252-12256.
- [120] A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, S. Y. Shapoval, *Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair*, *Nat Mater* **2003**, 2, 461-463.
- [121] A. del Campo, C. Greiner, I. Álvarez, E. Arzt, *Patterned Surfaces with Pillars with Controlled 3D Tip Geometry Mimicking Bioattachment Devices*, *Advanced Materials* **2007**, 19, 1973-1977.
- [122] G. Lu, W. Hong, L. Tong, H. Bai, Y. Wei, G. Shi, *Drying Enhanced Adhesion of Polythiophene Nanotubule Arrays on Smooth Surfaces*, *ACS Nano* **2008**, 2, 2342-2348.
- [123] S. Hu, Z. Xia, L. Dai, *Advanced gecko-foot-mimetic dry adhesives based on carbon nanotubes*, *Nanoscale* **2013**, 5, 475-486.
- [124] S. Cui, P. Scharff, C. Siegmund, D. Schneider, K. Risch, S. Klötzer, L. Spiess, H. Romanus, J. Schawohl, *Investigation on preparation of multiwalled carbon nanotubes by DC arc discharge under N<sub>2</sub> atmosphere*, *Carbon* **2004**, 42, 931-939.
- [125] B. Chen, P. Goldberg Oppenheimer, T. A. V. Shean, C. T. Wirth, S. Hofmann, J. Robertson, *Adhesive Properties of Gecko-Inspired Mimetic via Micropatterned Carbon Nanotube Forests*, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 20047-20053.
- [126] L. Ge, S. Sethi, L. Ci, P. M. Ajayan, A. Dhinojwala, *Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, 104, 10792-10795.
- [127] Clemens F. Schaber, Thorsten Heinlein, Gareth Keeley, Jörg J. Schneider, S. Gorb, *Tribological properties of vertically aligned carbon nanotubes arrays*, **2015**, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [128] H. Kinoshita, I. Kume, M. Tagawa, N. Ohmae, *High friction of a vertically aligned carbon-nanotube film in microtribology*, *Applied Physics Letters* **2004**, 85, 2780-2781.

- [129] M. Maleki, M. Adeli, A. Kakanejadifard, S. Movahedi, F. Bani, *Enzymatic functionalization of nanomaterials: A strategy for engineering their surfaces*, *Polymer* **2013**, 54, 4802-4806.
- [130] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/49532?lang=de&region=DE>.
- [131] B.-I. Haukanes, C. Kvam, *Application of Magnetic Beads in Bioassays*, *Nat Biotech* **1993**, 11, 60-63.
- [132] K. F. Schilke, K. L. Wilson, T. Cantrell, G. Corti, D. N. McIlroy, C. Kelly, *A novel enzymatic microreactor with Aspergillus oryzae  $\beta$ -galactosidase immobilized on silicon dioxide nanosprings*, *Biotechnology Progress* **2010**, 26, 1597-1605.
- [133] Q. Husain, S. A. Ansari, F. Alam, A. Azam, *Immobilization of Aspergillus oryzae  $\beta$  galactosidase on zinc oxide nanoparticles via simple adsorption mechanism*, *International Journal of Biological Macromolecules* **2011**, 49, 37-43.
- [134] N. Saifuddin, A. Z. Raziah, A. R. Junizah, *Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins*, *Journal of Chemistry* **2013**, 2013, 18.
- [135] L. Li, W. Feng, K. Pan, *Immobilization of lipase on amino-cyclodextrin functionalized carbon nanotubes for enzymatic catalysis at the ionic liquid–organic solvent interface*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, 102, 124-129.
- [136] G. Mechrez, M. A. Krepker, Y. Harel, J.-P. Lellouche, E. Segal, *Biocatalytic carbon nanotube paper: a 'one-pot' route for fabrication of enzyme-immobilized membranes for organophosphate bioremediation*, *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, 2, 915-922.
- [137] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization*, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 3838-3839.
- [138] C. Porciúncula González, A. Castilla, L. Garófalo, S. Soule, G. Irazoqui, C. Giacomini, *Enzymatic synthesis of 2-aminoethyl  $\beta$ -D-galactopyranoside catalyzed by Aspergillus oryzae  $\beta$ -galactosidase*, *Carbohydrate Research* **2013**, 368, 104-110.
- [139] C. Vera, C. Guerrero, A. Illanes, R. Conejeros, *Fed-batch synthesis of galacto-oligosaccharides with Aspergillus oryzae  $\beta$ -galactosidase using optimal control strategy*, *Biotechnology Progress* **2014**, 30, 59-67.
- [140] S. O'Connell, G. Walsh, *A novel acid-stable, acid-active  $\beta$ -galactosidase potentially suited to the alleviation of lactose intolerance*, *Appl Microbiol Biotechnol* **2010**, 86, 517-524.
- [141] M. Schürmann, G. A. Sprenger, *Fructose-6-phosphate Aldolase Is a Novel Class I Aldolase from Escherichia coli and Is Related to a Novel Group of Bacterial Transaldolases*, *Journal of Biological Chemistry* **2001**, 276, 11055-11061.
- [142] I. Sánchez-Moreno, V. Hélaine, N. Poupard, F. Charmantray, B. Légeret, L. Hecquet, E. García-Junceda, R. Wohlgemuth, C. Guérard-Hélaine, M. Lemaire, *One-Pot Cascade Reactions using Fructose-6-phosphate Aldolase: Efficient Synthesis of D-Arabinose 5-Phosphate, D-Fructose 6-Phosphate and Analogues*, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2012**, 354, 1725-1730.
- [143] J. J. Gooding, R. Wibowo, Liu, W. Yang, D. Losic, S. Orbons, F. J. Mearns, J. G. Shapter, D. B. Hibbert, *Protein Electrochemistry Using Aligned Carbon Nanotube Arrays*, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 9006-9007.
- [144] V. Scherbahn, M. T. Putze, B. Dietzel, T. Heinlein, J. J. Schneider, F. Lisdat, *Biofuel cells based on direct enzyme–electrode contacts using PQQ-dependent glucose dehydrogenase/bilirubin oxidase and modified carbon nanotube materials*, *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, 61, 631-638.
- [145] R. L. D. Whitby, T. Fukuda, T. Maekawa, S. L. James, S. V. Mikhalevsky, *Geometric control and tuneable pore size distribution of buckypaper and buckydiscs*, *Carbon* **2008**, 46, 949-956.
- [146] R. S. Morris, B. G. Dixon, T. Gennett, R. Raffaele, M. J. Heben, *High-energy, rechargeable Li-ion battery based on carbon nanotube technology*, *Journal of Power Sources* **2004**, 138, 277-280.
- [147] J. Rodrigues, D. Mata, A. Pimentel, D. Nunes, R. Martins, E. Fortunato, A. J. Neves, T. Monteiro, F. M. Costa, *One-step synthesis of ZnO decorated CNT buckypaper composites and their optical and electrical properties*, *Materials Science and Engineering: B* **2015**, 195, 38-44.
- [148] X. Liu, K. H. R. Baronian, A. J. Downard, *Direct growth of vertically aligned carbon nanotubes on a planar carbon substrate by thermal chemical vapour deposition*, *Carbon* **2009**, 47, 500-506.

- [149] T. Hiraoka, T. Yamada, K. Hata, D. N. Futaba, H. Kurachi, S. Uemura, M. Yumura, S. Iijima, *Synthesis of Single- and Double-Walled Carbon Nanotube Forests on Conducting Metal Foils*, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 13338-13339.
- [150] Y. Gao, J. Liu, M. Shi, S. H. Elder, J. W. Virden, *Dense arrays of well-aligned carbon nanotubes completely filled with single crystalline titanium carbide wires on titanium substrates*, *Applied Physics Letters* **1999**, 74, 3642-3644.
- [151] S. Agrawal, M. J. Frederick, F. Lupo, P. Victor, O. Nalamasu, G. Ramanath, *Directed Growth and Electrical- Transport Properties of Carbon Nanotube Architectures on Indium Tin Oxide Films on Silicon-Based Substrates*, *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, 1922-1926.
- [152] A. Guiseppi-Elie, C. Lei, R. H. Baughman, *Direct electron transfer of glucose oxidase on carbon nanotubes*, *Nanotechnology* **2002**, 13, 559.
- [153] P. Kavanagh, D. Leech, *Mediated electron transfer in glucose oxidising enzyme electrodes for application to biofuel cells: recent progress and perspectives*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 4859-4869.
- [154] F. Durand, C. Stines-Chaumeil, V. Flexer, I. André, N. Mano, *Designing a highly active soluble PQQ-glucose dehydrogenase for efficient glucose biosensors and biofuel cells*, *Biochemical and Biophysical Research Communications* **2010**, 402, 750-754.
- [155] I. W. Schubart, G. Göbel, F. Lisdat, *A pyrroloquinolinequinone-dependent glucose dehydrogenase (PQQ-GDH)-electrode with direct electron transfer based on polyaniline modified carbon nanotubes for biofuel cell application*, *Electrochimica Acta* **2012**, 82, 224-232.
- [156] L. Halámková, J. Halánek, V. Bocharova, A. Szczupak, L. Alfonta, E. Katz, *Implanted Biofuel Cell Operating in a Living Snail*, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 5040-5043.
- [157] E. Suraniti, M. Abintou, F. Durand, N. Mano, *Heat and drying time modulate the O<sub>2</sub> reduction current of modified glassy carbon electrodes with bilirubin oxidases*, *Bioelectrochemistry* **2012**, 88, 65-69.
- [158] W. Nogala, A. Celebanska, K. Szot, G. Wittstock, M. Opallo, *Bioelectrocatalytic mediatorless dioxygen reduction at carbon ceramic electrodes modified with bilirubin oxidase*, *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 5719-5724.
- [159] A. Christenson, S. Shleev, N. Mano, A. Heller, L. Gorton, *Redox potentials of the blue copper sites of bilirubin oxidases*, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2006**, 1757, 1634-1641.
- [160] F. Javier del Campo, J. García-Céspedes, F. Xavier Muñoz, E. Bertrán, *Vertically aligned carbon nanotube based electrodes: Fabrication, characterisation and prospects*, *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, 1242-1245.
- [161] V. Scherbahn, *Masterarbeit, Technische Hochschule Wildau, Prof. Dr. Fred Lisdat* **2013**.
- [162] C. Tanne, G. Göbel, F. Lisdat, *Development of a (PQQ)-GDH-anode based on MWCNT-modified gold and its application in a glucose/O<sub>2</sub>-biofuel cell*, *Biosensors and Bioelectronics* **2010**, 26, 530-535.
- [163] S. Rengaraj, P. Kavanagh, D. Leech, *A comparison of redox polymer and enzyme co-immobilization on carbon electrodes to provide membrane-less glucose/O<sub>2</sub> enzymatic fuel cells with improved power output and stability*, *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, 30, 294-299.
- [164] J. Filip, J. Šefčovičová, P. Gemeiner, J. Tkac, *Electrochemistry of bilirubin oxidase and its use in preparation of a low cost enzymatic biofuel cell based on a renewable composite binder chitosan*, *Electrochimica Acta* **2013**, 87, 366-374.
- [165] X. Wang, M. Falk, R. Ortiz, H. Matsumura, J. Bobacka, R. Ludwig, M. Bergelin, L. Gorton, S. Shleev, *Mediatorless sugar/oxygen enzymatic fuel cells based on gold nanoparticle-modified electrodes*, *Biosensors and Bioelectronics* **2012**, 31, 219-225.
- [166] M. Karaśkiewicz, E. Nazaruk, K. Żelechowska, J. F. Biernat, J. Rogalski, R. Bilewicz, *Fully enzymatic mediatorless fuel cell with efficient naphthylated carbon nanotube-laccase composite cathodes*, *Electrochemistry Communications* **2012**, 20, 124-127.

- 
- [167] Wu, *Synthesis and Characterization of Active Ester-Functionalized Fluorescent Polymers: New Materials for Protein Conjugation*, *J. Applied Polymer Science* **2008**, 110, 777-783.
- [168] F. Bär, A. Vizer, *Technische Universität Darmstadt, Betreuung Thorsten Heinlein, Anorg. Chemie Fortgeschritten Praktikum WS 2011-2012.*

---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich den Personen danken, die mir mit fachlichem und persönlichem Rat konstruktiv zur Seite standen und viel zur Fertigstellung meiner Arbeit beigetragen haben.

Hervorzuheben ist meine Mutter Sigrid Henkel und ihr Ehemann Stephan Henkel, der leider viel zu früh verstorben ist und mich auf dem restlichen Weg nicht mehr begleiten konnte. Außerdem sind noch meine Großmutter Margot Abendroth, mein Bruder Jörg Heinlein und seine Freundin Sabrina Wagenhöfer zu erwähnen. Oft konntet ihr mir nicht in meine kleine Nanowelt folgen, aber das hat euch nicht davon abgehalten mich während meiner Studienzeit, aber auch während der Doktorarbeit immer zu unterstützen. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Jörg J. Schneider für die Bereitstellung dieser spannenden Thematik auf dem Gebiet der Synthese und Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren.

Bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Auch einen Dank an die Kollegen, die inzwischen schon eine abgeschlossene Promotion vorweisen können, sich es haben aber nicht nehmen lassen, mir mit Rat zur Seite zu stehen.

Allen voran möchte ich Herrn Dr. Jörg Engstler danken. Die zahlreichen Diskussionen und Anregungen, seitens der Arbeiten im Labor und der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren, aber auch die Verwendung der Elektronenmikroskopie, vor allem der Transmissionselektronenmikroskopie, haben mein Vorankommen positiv unterstützt. Ebenso habe ich durch dich über die Erstellung von Grafiken viel gelernt.

Auch die Zusammenarbeit in der Lehre, die bereits in meiner Zeit als studentische Hilfskraft begann und sich später als wissenschaftlicher Mitarbeiter fortsetzte, hat mich vieles als Lehrender lernen lassen. Zwar haben Frau Dr. Christine Kapfenberger und Herr Dr. Ralf Hauptmann auch ihren Teil dazu beigetragen, an dieser Stelle sei auch ein Dank an sie ausgerichtet, aber der Feinschliff kam von deiner Seite. Das schätze ich sehr und möchte es nicht missen.

Frau Dr. Meike Naumann, welche die Ziellinie ihres Promotionsmarathons erreicht hat, danke ich für die sehr abwechslungsreiche Zeit. Mit nur einem Labor zwischen unseren beiden stand sie stets für Diskussionen bereit und gemeinsam haben wir so manches Praktikum zusammen betreut und gemeistert.

Herrn Prof. Dr. Eckhard Rikowski danke ich sehr für die etwas andere Vorstellung des Themas „Nano“! Das hat von Anfang an für viele lustige Stunden im Labor gesorgt und die Arbeit ging gleich viel leichter von der Hand.

Herrn Dr. Rudolf Hoffmann danke ich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen TG-Messungen. Wenn ich mich nicht verzählt habe, waren es an die 60 Stück.



---

Dr. Pavel Serbun aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Günter Müller der Universität Wuppertal, danke ich für die vielen Feldemissionsmessungen, ohne die ein Teil meiner Arbeit nicht vollständig gewesen wäre.

Bei Dipl.-Biochem. Sebastian Junker aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Wolf-Dieter Fessner möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken. Mit dir gab es immer genug zu bereden und die Bereitstellung der FSA hat ein wichtiges Kapitel meiner Arbeit ausgemacht.

Bei Vitali Scherbahn, damals noch der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Fred Lisdat von der Technischen Hochschule Wildau zugehörig, bedanke ich mich für die Zusammenarbeit in Sachen Biobrennstoffzelle. Dein unersättlicher Verbrauch an CNT-Proben hat dafür gesorgt, dass die Synthese an Proben bis zum Maximum ausgereizt und ihre Grenzen getestet werden konnten.

Dr. Marina Khanef, damals noch der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Bernd Stühn zugehörig, danke ich für die produktive Zusammenarbeit. Durch die benötigten Probenpräparationen auf unterschiedlicher Art und Weise für deine SAXS-Messungen, habe ich viel über mein System, aber auch über deine Messmethode gelernt. Ich denke, ich kann Strukturfaktor und Formfaktor endlich auseinanderhalten, nachdem du es mir mehrmals so geduldig erklärt hast.

Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Emanuel Ionescu, Dipl.-Ing. Mirko Reinold und Dipl.-Ing. Felix Roth aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Ralf Riedel. Dank euch war es möglich, dass ich selbstständig bei euch Ramanmessungen durchführen konnte und ihr hattet jederzeit ein offenes Ohr für Fragen.

Bei Dipl.-Ing. Ildiko Balog und M.Sc. Tim Herdt bedanke ich mich für die angenehme Zeit im Büro und Labor. Es war nie langweilig mit euch. Bei M.Sc. Shawn Sanctis möchte ich mich auch bedanken. Dank dir weiß ich nun, was „schwarzer Humor“ ist.

Ein Dank geht außerdem an Frau Ute Schmidt, die für uns die Verwaltungsarbeit übernahm und so die Mühlen der Bürokratie von uns fern hielt.

Der treuen Seele Dipl.-Ing. Sven Marx danke ich für die Unterstützung innerhalb der Uni mit seiner Diskussionsbereitschaft. Aber auch außerhalb der Universität waren die Kinobesuchen und DVD-Abende eine willkommene Abwechslung.

Ebenso verdienen die Mitarbeiter des Fachbereichs der Chemie meinen Dank:

Vor allem sind Annette Przewosnik und Carmen Werdermann zu nennen, mit denen die Zusammenarbeit sehr viel Spaß gemacht hat. Es hat sich mal wieder gezeigt, dass gute Feen unverzichtbar sind und ohne sie vieles nicht reibungslos ablaufen kann. Auch möchte ich mich deswegen bei Frau Cornelia Toran, Herrn Fred Toran und Alexander Sturm bedanken. Alle diese Personen haben zu einer guten Infrastruktur im Haus der Anorganischen Chemie beigetragen.

Bei einigen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des MerckLabs, wie es Dr. Klaus Bonrad, Mareiki Kaloumenos, Dieter Spiehl und Philipp Pacak sind, bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit. Ich hatte stets das Gefühl im zweiten Stock willkommen zu sein.



---

Bei Andrea Jeruschewski, Irina Greiffenhagen und Lydia Grohé sowie den anderen Mitgliedern der Gruppe „Taktlos“ und den „Wild Woodies“ möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Mit dem gemeinsamen Musikmachen habt ihr mir gezeigt, dass es neben der Chemie auch noch andere Dinge gibt und ein Gegenpol zur Arbeit notwendig ist.

Außerdem bedanke ich mich bei meinen Bekannten, die über den Fachbereich Chemie und die Technische Universität Darmstadt hinausreichen, welche mich während meines Studiums und meiner Doktorarbeit moralisch unterstützt haben.

Euch allen ein großes Nano-Dankeschön!

---

## Erklärung

---

Thorsten Heinlein  
Groß-Gerauer Straße 41  
64347 Griesheim

27.04.2015

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

.....

(Unterschrift)

---

## Erklärung

---

Thorsten Heinlein  
Groß-Gerauer Straße 41  
64347 Griesheim

27.04.2015

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

.....

(Unterschrift)

---

## Lebenslauf

---

### Thorsten Heinlein

Groß-Gerauer-Straße 41

64347 Griesheim

Geburtsdatum: 19.04.1984

Geburtsort: Offenbach am Main

## Ausbildung

---

### Promotion

05/ 2010

Beginn der Promotion unter der Leitung von  
Prof. Jörg J. Schneider, TU Darmstadt, Fachgebiet  
Anorganische Chemie

### Studium

03/ 2010

Diplom (Dipl.-Ing.), Fachbereich Chemie,  
Fachgebiet Biochemie, Technische Universität  
Darmstadt

10/ 2003 – 03/ 2010

Chemiestudium, Technische Universität  
Darmstadt, Schwerpunkte biochemische und  
anorganische Chemie

### Schulausbildung

06/ 2003

Abitur

06/ 1994 – 06/ 2003

Albert-Schweitzer Gymnasium, Offenbach

Griesheim, 27.04.2015